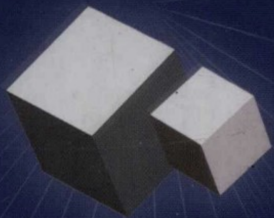
张克从 王希敏 著

非线性光学晶体材料科学

第二版

科学出版社
www.sciencep.com

1p-1932·0101
内部编号　BA03



非线性光学

晶体材料科学（第二版）

ISBN 7-03-013041-3
9 787030 130419 >

ISBN 7-03-013041-3
定价：35.00 元

中国科学院科学出版基金资助出版

非线性光学晶体材料科学

（第二版）

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书第二版是在第一版基础上进行全面修改、补充、完善而成. 它既保留了第一版的成功之处和特色，又增添了若干新成果、新观点、新技术与新应用，使其内容更丰富、更系统、更具时代性. 全书 11 章，主要介绍非线性光学晶体材料的理论基础、发展概况及其优质的晶体生长、各种类型非线性光学晶体的结构、生长、性质和应用以及四者之间的有机内在联系. 与第一版相比，第二版增添了 3 章：激光自倍频晶体、晶体薄膜、探索新型非线性光学晶体的途径. 最后又重点地介绍了激光变频晶体、电光晶体和光折变晶体材料的应用. 全书突出地介绍了中国科技工作者在发展非线性光学晶体材料科学中所作出的杰出贡献.

本书可供从事晶体生长、晶体物理和材料科学等领域的科研、教学、新材料研制与应用等科技人员及大专院校有关专业师生参考.

图书在版编目（CIP）数据

非线性光学晶体材料科学/张克从，王希敏著. 第 2 版. —北京：科学出版社，2005
ISBN 7-03-013041-3

Ⅰ. 非…　Ⅱ. ①张…②王…　Ⅲ. 非线性光学晶体-材料科学
Ⅳ. O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 023489 号

责任编辑：李义发　童安齐 / 责任校对：包志虹
责任印制：吕春珉 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

1996 年 5 月第 一 版　开本：850×1168 1/32
2005 年 1 月第 二 版　印张：17 5/8
2005 年 1 月第二次印刷　字数：460 000
印数：1 001—2 500

定价：35.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换<新欣>）

第二版序

1960 年 T. M. Maiman 研究成功了世界上第一台红宝石(Cr^{3+}:Al_2O_3)脉冲激光器，此为 20 世纪极重要的发明. 1961 年 P. A. Franken 将红宝石激光入射水晶(α-SiO_2)，首次发现了晶体所产生的倍频效应. 从此以后，便开辟了非线性光学及其材料发展的新纪元. 40 多年来非线性光学晶体材料得到了迅速的发展，并深入到激光技术的各个领域，现已成为激光变频、电光调制和光折变晶体记忆和存储等技术必不可少的晶体材料. 形成了非线性光学晶体材料科学分支学科.

当今人类将全面地进入信息时代，非线性光学晶体材料属于信息材料，将会对人类起着越来越重要的作用，人们对新型材料的探索、研究与开发将会变得更加活跃与多样化.

由中国科学院科学出版基金资助张克从、王希敏著的《非线性光学晶体材料科学》(1996 年第一版，科学出版社)，列为《中日文化交流丛书》第六辑，是一部具有我国特色的高质量专著，并具有较强的针对性、系统性与实用性，较全面地反映出 20 世纪 90 年代中期以前的国内外非线性光学晶体材料科学的实验与理论研究成果，并较系统地阐述了各种主要类型晶体的结构、生长、性能和应用，并将此四者有机地结合起来，突出地论述了我国对发展非线性光学晶体材料科学所作出的举世公认的巨大贡献，该书问世后，得到了国内外专家和广大读者的好评与称赞，对我国的信息事业的发展起到了积极作用.

近 10 年来，由于人类将全面进入信息时代，促成了非线性光学晶体材料科学向更新、更全面、更深层次方向发展，由体块晶体发展到薄膜晶体、纳米晶，从单一功能晶体发展到复合功能晶体. 从现成的化合物中来寻找新型晶体，已不能满足时代的需求了，于

是开始从分子设计、晶体工程的途径来探索新型晶体.我国的科技工作者,在这一段历史时期内对非线性光学晶体材料科学又作出了显著贡献,一批青年科学家正在茁壮成长.现在中国科学院科学出版基金委大力支持与资助下,原书的两位著者不失时机地将原书所没有涉及的若干新内容(激光自倍频晶体、晶体薄膜、探索新型非线性光学晶体材料的途径等)补充进去,并对原书各章进行修订、补充、完善与提高,出版该书第二版,使其内容更加丰富、更具有时代性、更加新颖,为我国信息产业的发展发挥出更大的作用,这一举措非常及时、非常必要,也是十分难能可贵的,为此,我乐意为此书作第二版序,为我国的非线性光学晶体材料科学的发展作出新的贡献.

张乐潓

第一版序

非线性光学晶体材料科学是一门在晶体材料基础上发展起来的新兴学科，它具有多学科交叉的性质，并与光电子技术学科有着密切的联系，其理论基础是非线性光学. 该学科的创立和发展是物理学家、化学家、晶体生长专家和光电子工程技术专家等通力合作的结果.

中国科技工作者经过 10 多年的艰苦探索和研究，在发展非线性光学晶体材料科学中作出了举世公认的巨大贡献，研制出一批极为宝贵的和具有特殊功能的新型非线性光学晶体材料，如 BBO，LBO，Ce-$BaTiO_3$ 等晶体，并已进入批量的规模化生产，其产品畅销国内外，并在国际上产生了巨大的深远影响，极大地提高了中国科技在世界高科技领域中的地位.

本书是张克从、王希敏两位先生几十年来从事非线性光学晶体材料科学教学与科研的系统总结. 该书的特点是：一、具有较强的针对性、系统性和实用性，比较全面地论述了当代主要的非线性光学晶体材料的结构、性能、生长和用途，以及它们之间的相互关系；二、该书将材料、效应和器件的论述有机地结合起来，这对今后非线性光学晶体材料学科的健康发展是大有好处的.

本书的两位著者在编写风格和内容取舍及编排上是经过周密策划的，因而使该书在形式上和内容上别具一格，这种对科学的高度负责精神和对科学的执著追求的高尚品德是值得学习和赞扬的. 我坚信，该书的出版将对我国非线性光学晶体材料科学的发展起到及时的推动作用.

吴乾章

第二版前言

《非线性光学晶体材料科学》第一版(1996)承蒙中国科学院前院长卢嘉锡院士亲自题写书名,并作为《中日文化交流丛书》第六辑.该书出版后受到国内外同行专家和读者的好评和欢迎,对推动我国非线性光学晶体材料科学的发展起到了积极的作用.该书的内容反映了20世纪90年代中期以前的国内外有关的实验与理论的研究成果.

近十年来,由于以通信和信息为基础的社会变革的不断深入,使得作为重要的信息材料之一的非线性光学晶体材料(其中包括激光变频材料、电光材料和光折变材料)得到了快速的发展,并在高科技领域中起到了越来越重要的作用.而所取得的不少新成果、新发现等在第一版书中来不及反映出来;基于此种情况,为了更系统、更新颖、更能反映当代非线性光学晶体材料科学的主要成就和现状,著者通过几年来的努力工作,完成了《非线性光学晶体材料科学》第二版的撰写任务.

第二版与第一版相比新增加了三章,连同原有的八章,全书共十一章.

新三章包括激光自倍频晶体(第八章)、晶体薄膜(第九章)、探索新型非线性光学晶体的途径(第十章).新三章的内容,反映出时代性与创新精神.

原书八章除了全面进行了审核、完善与提高外,增补了新的内容:原第一章增补了§1.1,体现出晶体材料的核心是晶体学问题;§1.2是研究晶体的非线性光学性质必须要具有晶体线性光学性质的理论知识.

原第二章增补了§2.2,进一步说明晶体有效的应用首要条件就是优质晶体.

原第三章增补了§3.2，这是当今水溶液晶体生长研究的热点，也是长期存在的难题；§3.7阐明KTP晶体结构的多样性及其结构敏感性质；§3.9扩大了KTP的研究与应用范围；§3.13所论述的是新发现的碘酸盐非线性光学晶体的一个实例.

原第四章增补了§4.4、§4.5、§4.6、§4.7、§4.8、§4.9和§4.10此充分说明了在无机非线性光学晶体范围内，硼酸盐系列晶体发展最有成效.并借此阐明我国所研制成功的硼酸盐晶体，在国际上所占有的优势.

原第五章增补了5.1.2节、5.2.2节、5.8.1节，借此进一步阐明了LN,KN晶体多功能性质和$BaTiO_3$晶体的重要应用.

原第六章增补了6.3.7节和§6.5，借此说明半导体型非线性光学晶体的新发展与新应用.

原第七章增补了7.4.10节和§7.8，极化有机聚合物既非晶体、更非单晶、但作为非线性光学材料要求无中心对称，就此而论与晶体存有共性.

原第八章改为第十一章，增补了11.1.9节、11.2.4节、11.3.3节、11.3.4节和§11.4.

在本书撰写过程中，承蒙中科院科技出版基金委员会的资助，晶体界的老前辈张乐潓研究员为本书第二版作序，中国科学院物理研究所梁敬魁院士、上海硅酸盐研究所仲维卓研究员审阅了撰写大纲并写了推荐信，北京工业大学环能学院领导的关心与支持，材料学院晶体研究室常新安等同志们的大力帮助与支持等，特向他们表示衷心的感谢.

由于本书著者的水平与能力有限，书中缺点错误仍在所难免，请读者批评指正.

著者

2003年10月于北京

目　录

第一章　非线性光学晶体材料的理论基础

非线性光学晶体材料是材料科学的一个组成部分，属于新型材料.

非线性光学晶体材料大多为体块状人工晶体.晶体材料的核心问题是晶体学问题.只要是晶体(体块状)，不管它是天然晶体还是人工晶体，它们均具有共同的本质以及最基本的性质.晶体的宏观物理性质主要取决于它的内部结构，而且晶体的组成、结构与性质三者之间是相互联系而又相互制约的.

当光波在介质(晶体)中传播时，光频电场会使介质产生电极化.在激光出现以前，传统的光学实践均假定介质的电极化强度与光频电场成简单的线性关系.但事实上，这种线性关系只是一种近似，只适用于一定的范围.诸如：可以用来解释介质的折射、散射和双折射等现象.严格地来说，介质的电极化强度与光频电场之间的关系，除了线性关系外，还有非线性高次项，但由于高次项的电极化强度都很弱，故可略去了.自 1960 年激光技术出现以后，由于高亮度激光所对应的极强的光频电场，致使高次项的极化强度不再能被忽略，从而就出现了与传统光学极不相同的非线性光学现象，诸如：二次谐波发生(SHG)、三次谐波发生(THG)等等新效应，从而也就将所出现的光学现象区分为线性光学和非线性光学了.但从研制与应用非线性光学晶体材料的角度来看，晶体的非线性光学性质与其线性光学性质虽然有所区别，但两者又是相互关联的，因为评价与研究非线性光学晶体材料时，必然要联系到晶体的线性光学性质以及其相互联系.

§1.1 晶体学基础[1,2,3,4,5]

晶体学的内容十分丰富而又广泛.现仅就研究、应用与探索新型非线性光学晶体材料过程中,经常所涉及到的晶体学基础理论知识,简要地加以阐述.

1.1.1 晶体的点阵结构

人们对晶体的认识,经历了从天然晶体到人工晶体、从体块晶体到薄膜晶体、从自组装到人工调制微结构、从大尺寸晶体到纳米(nm)晶体.这个认识过程是随着历代科学技术发展的水平而逐步深入的.晶体的概念早已不再停留在具有规则的几何多面体外形上,但晶体最本质的东西,即周期性排列的内部结构依然保持着.

晶体是由其结构基元(原子、离子团和分子)在三维空间作周期性排列的固体物质.晶体作为固体物质中的一种形态,它不同于非晶态物质的最主要差别,在于它具有周期性排列的内部结构,晶体内部的周期性结构是晶体最基本的,也是最本质的特征,同时也是晶体之所以能够具有各种各样特殊性质的根本原因.

晶体结构基元在三维空间作周期性排列,便构成了晶体点阵结构图案.晶体点阵可用来描述晶体结构基元在其结构中排列的周期性,它是由无限多个几何点所组成,这些点均称为阵点,在点阵中连接任意两个阵点均可获得一矢量,将此矢量的一端落在一阵点上,则此矢量的另一端必定也落在点阵中的另一阵点上.每个阵点的周围环境完全相同.晶体点阵中每个阵点所代表的内容,包括原子、离子和分子的数目和种类及其在空间按一定方式排列的结构,称它为结构基元,结构基元就是晶体结构中重复周期排列的基本结构单元,而阵点是一个抽象的几何点.

晶体结构是三维对称图案,空间点阵就是从晶体结构中抽象出来的无限多个阵点组成的几何图案.在空间点阵中,任取不在同一平面上的4个相邻阵点,可标记为O,A,B,C,采用这4个阵点,

便可确定 x,y,z 3 个方向的单位矢量，O 点为坐标系原点，从而所建立起来的空间点阵参数为：$OA=\bar{a}$，$OB=\bar{b}$，$OC=\bar{c}$，均称为基矢；$\alpha=\bar{b}\wedge z$，$\beta=\bar{c}\wedge x$，$\gamma=\bar{a}\wedge y$，x,y,z 为坐标轴的 3 个方向，这样任何阵点的矢径均可表示为

$$T_{pqr} = p\bar{a} + q\bar{b} + r\bar{c}, \tag{1.1}$$

式中 $p,q,r=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$.

矢径 T_{pqr} 可完整而概括地描述晶体结构基元在三维空间中排列的周期性.

空间点阵(a)和空间点阵参数(b)如图 1.1 所示.

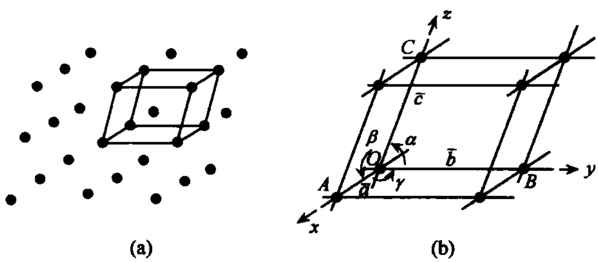


图 1.1　空间点阵(a)和空间点阵参数(b)示意图.

在空间点阵中可划分出无限多个阵点直线族，在每一个阵点直线族中的阵点直线均相互平行，而且重复周期间距也相同. 在式(1.1)中的 p,q,r 为阵点[(p,q,r)]在 $a(x)$，$b(y)$，$c(z)$ 3 个坐标轴系上的分量，均为有理数，若把这 3 个有理数简化为 3 个互质的整数比，即 $u:v:w=p:q:r$，这样以来，[u,v,w]就成为阵点直线族的方向指数，若反映到晶体宏观外形上来时，就变成晶棱符号.

同样，在空间点阵中也可划分成无限多个阵点平面族. 在阵点平面族中，各个阵点平面相互平行. 阵点平面族有两个重要特征：一个是空间方向：阵点平面族的法线方向，代表该阵点平面族中各个阵点平面的方向；另一个是阵点平面族中相邻阵点平面间的间距相等. 根据式(1.1)，在空间点阵中，选择不在同一阵点平面内以 O 阵点为原点的 3 个坐标轴系(x,y,z)，其相应的轴单位分别为

a,b,c(见图1.1),使欲求指数的阵点平面与3个坐标轴系相交,并测量阵点平面与坐标轴系 x,y,z 的交点分别到坐标轴系原点(O)的距离,即可求得 pa,qb 和 rc 值,p,q,r 称为标轴系数. 然后取其标轴系数的倒数,并乘以适当因子,使其换算为3个简单互质整数之连比,即可求得该阵点平面指数(hkl). 但对此阵点平面指数(hkl)应说明以下四点:

(1) $(hkl)\equiv h:k:l\equiv \bar{h}:\bar{k}:\bar{l}\equiv(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$.

(2) 当阵点平面平行于 x 轴时,其截距为无穷大∞,这时 $(hkl)\equiv\frac{1}{\infty}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}=0:h:l\equiv(0kl)$.

同理可以得出:$(h0l)$,$(hk0)$;$(00l)$,$(0k0)$,$(h00)$等相对应的阵点平面指数.

(3) 在晶体空间点阵中,凡属于同一阵点平面族的阵点平面指数(hkl)均相同. 当阵点平面族反映到宏观晶体外形上来时,(hkl)便变成晶体的晶面符号.

(4) 晶体外形的晶面指数(符号),若位于坐标轴系原点两侧的两个平行晶面,应以不同的指数表示. 因此,规定

$$(hkl)\neq(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}).$$

在空间点阵中可划分出无限多个平行六面体,而且有无限多个划分平行六面体单位的方式. 然而,要想划分出既能用来描述晶体结构基元排列的周期性,又能适应点阵对称性的平行六面体单位,只有七种类型,并一一与7个晶系相对应.

晶体结构等同于空间点阵与晶体结构基元的加合,空间点阵的单位平行六面体与晶体结构基元的加合等于晶胞或称单胞,晶胞参数与相对应的空间点阵参数相同. 每种晶体(组成和结构相同)的晶胞均有一定大小与形状,晶胞中可以包含有不同数目的原子(或离子、分子),晶胞内原子的坐标位置可具有一定的对称性. 晶胞是晶体结构的一个独立空间单元,整个晶体就是按晶胞在三维空间作周期性排列构成的,晶胞代表了晶体结构的全部结构特征和对称特征,一个晶胞内部各个对称要素间相互组合的规律,足

以概括了整个晶体结构的无限多个组成对称要素之间的组合规律. 研究晶体结构，一是要确定晶胞的大小与形状，二是要确定晶胞内各个原子的坐标位置，有了这两方面的数据，整个晶体结构也就确定了. 晶胞中原子(或离子、分子)间的相互作用及其取向排列，通过晶胞的周期性平移，便可得到晶体结构整体，这是晶体宏观物性来源的主要依据，晶体的宏观物性是其微观物性叠加后在宏观上的反映.

用以描述晶体结构的点阵阵点的均匀分布，它既包含了对称性原理，意即存在着无限多个对称等效点系；又包含了间断性原理，意即不是所有阵点都是等效的，而阵点的分布是间断性的. 这只有在三维平移对称操作范围内，这两种原理才能同时得到满足.

结构与组成不同的晶体，在性质上往往有很大的差别，但除了晶体各自所具有的特性外，各种晶体还都具有由于晶体点阵结构所产生的一些通性. 一般来讲，晶体的宏观物性，能够同时既具有均匀性，又具有各向异性，还具有对称性等.

晶体内部结构基元在三维空间作周期性排列，是其结构基元间引力与斥力达到平衡的结果，晶体点阵的阵点位置就是这两种作用力的平衡位置，因此使整个晶体结构处于能量最低状态，即最稳定的状态，致使晶体具有最小内能.

晶体结构三维周期性排列的出现，在能量上十分有利，致使点阵结构可容忍各种类型的点缺陷、线缺陷和其他微观缺陷存在，甚至使许多缺陷本身常力图形成超周期性的排列分布. 人工调制微结构材料，诸如：纳米超晶格、微米超晶格，其周期性的排列依然存在，发展了一种新型晶体材料，拓宽了晶体的用途.

X 射线结构分析早已完全肯定了晶体具有空间点阵式的结构，但由于热运动和晶体的各种结构缺陷，造成了实际晶体结构与理想结构的偏离，致使实际晶体中理想完整的点阵结构是不存在的，只能得到近似的空间点阵式的实际结构.

1.1.2 晶体宏观对称性

对称与不对称是从宏观世界到微观世界普遍存在的现象，从古到今，人们一直在研究和应用这个自然界十分有趣的现象. symmetry 的意思是“均衡比例”或“由这种均衡比例产生的形状美”. 晶体无论是从宏观上看还是从微观上看都是对称的. 晶体生长的实际外形是由晶体内部结构和生长时物理化学条件所决定的. 晶体的实际外形可通过晶面角测量与其投影技术，去伪存真以恢复其理想外形. 晶体的理想外形在自身的不同方位自相复合，称为晶体的宏观对称性. 晶体的宏观对称性是其微观对称性的外在反映. 晶体的宏观对称性可借助于它的宏观对称要素的对称操作来完成. 在对称操作进行过程中，至少要有一点不动，这样的对称操作称为点操作，与点操作相对应的对称要素，称为晶体的宏观对称要素.

(1) 晶体宏观对称要素具有如下的四种型式：

(i) 对称心(i)　对称心(i)的对称操作为倒反($i(i)$).

(ii) 对称面(m)　对称面(m)的对称操作为反映($m(\sigma)$).

(iii) 对称轴(C_n)　对称轴(C_n)的对称操作为旋转($C_n(\alpha)$).

由于晶体结构是一种三维点阵图象，使得对称轴 C_n 的轴次 n 受到制约，n 值仅只有 1，2，3，4，6 五种. 当晶体理想外形围绕其对称轴 C_n 旋转，并使其等同部分重合时，所要求旋转的最小角度称为基转角 α，$\alpha=\frac{2\pi}{n}$，如二次对称轴 C_2 的 $\alpha=180°$，三次对称轴 C_3 的 $\alpha=120°$等.

(iv) 反轴($\bar{n}$)：反轴($\bar{n}$)的轴次 n 同对称轴 C_n 的情况相同，由于受晶体点阵结构的制约，n 值也只能为 1，2，3，4 和 6 五种，基转角 α 与相应 C_n 对称轴的相同. 反轴($\bar{n}$)的对称操作为旋转 $C_n(\alpha)$加倒反 $i(i)$的复合对称操作，而且此两种对称操作合而不可分开. 反轴($\bar{n}$)的基本对称操作为 $\bar{n}\left[C_n\left(\frac{2\pi}{n}\right)\cdot i(i)\right]$.

一次反轴($\bar{1}$)的基本对称操作的效果等于 $i(i)$.

二次反轴($\bar{2}$)的基本对称操作的效果等于 $m(\sigma)$.

三次反轴($\bar{3}$)的基本对称操作为

$$\bar{3}\left[C_3\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cdot i(i)\right]=C_3(120^\circ)+i(i).$$

四次反轴($\bar{4}$)的基本对称操作为

$$\bar{4}\left[C_4\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot i(i)\right].$$

六次反轴($\bar{6}$)的基本对称操作为

$$\bar{6}\left[C_6\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot i(i)\right]=C_3(120^\circ)+m_\perp(\sigma).$$

反轴($\bar{n}$)所构成的对称配置,如图 1.2 所示.

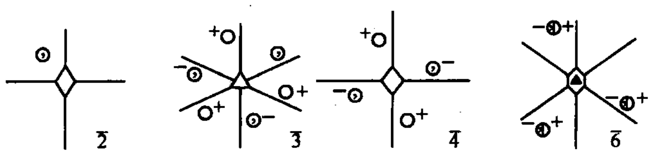


图 1.2 反轴($\bar{n}$)($n=2,3,4,6$)构成的对称配置.

有时,人们也可采用另一种反轴,即旋转反映轴(S_n),它的对称操作为旋转加反映的复合对称操作,此两种对称操作也是合而不可分开,其基本对称操作为

$$S_n\left[C_n\left(\frac{2\pi}{n}\right)\cdot m(\sigma)\right].$$

旋转倒反轴($\bar{n}$)与旋转反映轴(S_n)两者的对称操作效果是相互通用的,其效果关系为

$$S_1=\bar{2},\quad S_2=\bar{1},\quad S_3=\bar{6},\quad S_4=\bar{4},\quad S_6=\bar{3}.$$

晶体的宏观对称要素仅只有上述四种型式,在晶体的几何外形上是比较容易看出这些对称类型的存在.

(2) 32 种晶体学点群——32 种晶类.

在晶体几何外形中,既可单独地存在一个对称要素,又可以同时存在一个以上的对称要素.当存在一个以上的对称要素时,各个对称要素之间必然存在着相互关联的对称配置.由于晶体几何外

形是一个有限的对称图象，这些相互配置的对称要素至少要通过一个公共点，这样将晶体可能存在的各种宏观对称要素相互组合的最后结果，共得到 32 种晶体学点群，又称为 32 种晶类. 体块状晶体的几何外形虽然多种多样，花样繁多，但就其宏观对称性而言，只仅有 32 种晶类，每种体块状晶体（组成、结构相同）的宏观对称性，一定属于这 32 种晶类中的一种.

（3）晶系和晶族. 根据晶类的特征对称要素，可把 32 种晶类划分为 7 个晶系.

根据晶类中是否存在高次对称轴（轴次 $n>2$）或仅有一个高次对称轴，抑或多于一个高次对称轴，可将 7 个晶系分属于 3 个晶族. 现将 32 种晶类、7 个晶系和 3 个晶族列入表 1.1.

（4）晶体的宏观对称性和晶体的（宏观）物理性质之间的关系. 晶体的宏观对称性和晶体的（宏观）物理性质都是晶体内部结构在宏观上的反映，因此两者必然存在着内在的联系. Neumann 早已首先阐明了这种联系：晶体的任一物理性质所拥有的对称要素，必须包含晶体所属晶类的全部对称要素，此常称为 Neumann 原则. 在推导晶体宏观对称性对晶体物理性质的影响时，将常用到这个原则. 但这个原则并未断言，晶体物理性质的对称要素一定与晶体所属晶类的对称要素相同. 晶体物理性质可以而且经常具有比晶体所属晶类更高的对称性. 例如：立方晶系晶体在光学上是各向同性体，描述晶体的光学性质的二阶张量的示性面为球体，它具有无限多个无限次对称轴、无数个对称面和一个对称心. 显然，这比立方晶系的任何一种晶类的对称性都高. 从 Neumann 原则的含意来讲，却限定了晶体物理性质的最低对称性. 例如晶类 C_4-4 在晶体学 C 轴方向上存在一个四次对称轴，这就限定了属于该晶类晶体的任一物理性质在 C 轴方向的对称性都不能低于四次对称轴，至少也应当相同. 属于 C_4-4 晶类晶体的光学示性面是以 C 轴为旋转轴的旋转椭球面，此一示性面的对称性远远高于 4 次对称轴，这样既满足而又不违反 Neumann 原则. 同时也可以说明了晶体物理性质的对称性受到了晶体宏观对称性的限制.

表 1.1 32 种晶类、7 个晶系和 3 个晶族

	晶类	晶系	晶族
对称组合	晶类符号(熊夫利斯符号——国际符号)	特征对称要素	对称特点
C_1	C_1——1	三斜晶系只有 1 次对称轴或 1 次反轴	低级晶族
(i)	C_i——$\bar{1}$		
C_2	C_2——2	单斜晶系只有一个二次对称轴或一个对称面	
(m)	C_s——m		
$C_2\cdot(m)\cdot(i)$	C_{2h}——$2/m$		
$3C_2$	D_2——222	斜方晶系有三个互相垂直的 2 次轴(对称轴或反轴)	无高次对称轴光学双轴晶
$C_2\cdot 2(m)$	C_{2v}——$mm2$		
$3C_2\cdot 3(m)\cdot(i)$	D_{2h}——mmm		
C_4	C_4——4	正方(四方)晶系惟一的高次轴为 4 次对称轴或 4 次反轴	中级晶族
$\bar{4}$	S_4——$\bar{4}$		
$C_4\cdot(m)\cdot(i)$	C_{4h}——$4/m$		
$C_4\cdot 4C_2$	D_4——4 2 2		
$C_4\cdot 4(m)$	C_{4v}——$4mm$		
$\bar{4}\cdot 2C_2\cdot 2(m)$	D_{2d}——$\bar{4}2m$		
$C_4\cdot 4C_2\cdot 5(m)\cdot(i)$	D_{4h}——$4/mmm$		
C_3	C_3——3	三方晶系惟一的高次轴为 3 次对称轴或 3 次反轴	只有惟一的一个高次轴($n>2$)
$\bar{3}$	C_{3i}——$\bar{3}$		
$C_3\cdot 3C_2$	D_3——32		
$C_3\cdot 3(m)$	C_{3v}——$3m$		
$\bar{3}\cdot 3C_2\cdot 3(m)$	D_{3d}——$\bar{3}m$		
C_6	C_6——6	六方晶系惟一的高次轴为 6 次对称轴或 6 次反轴	光学单轴晶
$\bar{6}$	C_{3h}——$\bar{6}$		
$C_6\cdot(m)\cdot(i)$	C_{6h}——$6/m$		
$C_6\cdot 6C_2$	D_6——6 2 2		
$C_6\cdot 6(m)$	C_{6v}——$6mm$		
$\bar{6}\cdot 3\cdot 3(m)$	D_{3h}——$\bar{6}2m$		
$C_6\cdot 6C_2\cdot 7(m)\cdot(i)$	D_{6h}——$6/mmm$		
$4C_3\cdot 3C_2$	T——23	立方(等轴)晶系在立方体体对角线方面上有 4 个 3 次对称轴	高级晶族
$4C_3\cdot 3C_2\cdot 3(m)\cdot(i)$	Th——$m\bar{3}$		高次轴多于一个.
$3C_4\cdot 4C_3\cdot 6C_2$	O——4 3 2		光学均质体
$4C_3\cdot 3\bar{4}\cdot 6(m)$	Td——$\bar{4}3m$		
$3C_4\cdot 4C_3\cdot 6C_2\cdot 9(m)\cdot(i)$	Oh——$m3m$		

(i) 晶体物理性质的定义. 描述晶体宏观物理性质的物理量

是由宏观可测量的物理量之间的关系来定义的.例如,将电场强度 E 施加于晶体上,而与感生的电极化强度 P 之间的关系为

$$P = \chi E,$$

式中,χ 为晶体(宏观)物理性质的物理量,称为电极化率,P,E 两者均为可测量的物理量.一般而言,若可测量的物理量之间的关系为线性时,便可采用

$$B = CA \tag{1.2}$$

这样的形式来描述,其中 A 称为作用物理量,代表所施加于晶体材料的各种类型的作用,B 称为效应物理量,它是在晶体材料中对 A 响应而产生的物理量.A,B 都是可测量的物理量,C 则代表 A 与 B 之间的关系.不同的晶体材料受到相同 A 的作用,会得到不同的 B 值效果量,这是由于不同晶体材料具有不同 C 值所造成的结果.C 代表了晶体材料本身所具有的特性,即材料的物理性质,也称为物质量.例如,电极化率、介电常数、导热系数等都是这一类的物质量.

(ii) 晶体物理性质对称性与晶体宏观对称性之间的关系如下所述.

(a) 凡是具有对称心的晶体,都不可能具有用奇数阶张量描述的物理性质.诸如晶体的倍频、线性电光、压电、热释电和铁电性质等.

(b) 只有极性晶类晶体才具有矢量(一阶张量)描述的物理性质,所谓极性晶类是指晶体中的单向与极轴相一致的晶类.单向是指晶体中的特殊方向(如中级晶族的高次对称轴方向).极轴是指晶轴的两端不能通过该晶体所具的对称要素的作用而相互重合的晶轴.

在 32 种晶类中共有 11 种晶类具有对称心.在不具有对称心的 21 种晶类中,有 10 种晶类为极性晶类,它们是

$$C_1\text{-}1, C_2\text{-}2, C_3\text{-}3, C_4\text{-}4, C_6\text{-}6, C_s\text{-}m,$$

$$C_{2v}\text{-}mm2, C_{4v}\text{-}4mm, C_{3v}\text{-}3m, C_{6v}\text{-}6mm.$$

(c) 所有晶体,即不管它有无对称心,都具有偶数阶张量所描

述的物理性质.

(d) 确定了晶体所属晶类后,可以通过晶体物理性质的矩阵表,来确定该晶体在哪些方向上才有可能具有那些物理性质.这在测定晶体物理性质和研制晶体器件中是特别重要的.对体块晶体进行定向加工,更离不开晶体宏观对称性的运用.

从晶体学发展的历史来看,人们研究晶体的宏观对称性经历了几个世纪,主要表现在研究晶体生长形态方面,可以说这是一门古老的学问.但时至今日,在工业结晶过程中,对晶体生长形态的预测和研究仍具有显著的经济效益.对于某些特殊产品,诸如颜料、染料、医药等,晶体生长形态对产品的生产及其性质有着重要影响.合理地控制晶体生长形态,不仅能够提高有效成分的含量,而且能使产品具有适宜的溶解速率等.这些预测的研究,都离不开晶体宏观对称性的基本理论知识.

1.1.3 晶体微观对称性

晶体具有空间点阵式周期性结构.晶体结构的对称性可由其微观对称要素或其对称操作所组成的空间群来描述.利用晶体对X射线的衍射效应,可用来确定晶体结构所属空间群.任何一个空间群均包含一个由空间点阵所组成的平移群.

1. 晶体空间点阵形式　晶体结构基元在三维空间作周期性排列,可用空间点阵来表征.空间点阵所有平移矢量的集合均构成一个平移群.空间点阵所形成的平移群可表示为

$$T_{mnp} = [T(a)]^m[T(b)]^n[T(c)]^p = T(ma + nb + pc), \tag{1.3}$$

式中,$m,n,p=0,\pm1,\pm2,\pm3,+\cdots$. a,b,c 均为基矢.

晶体结构是一个空间点阵图像.空间点阵可由3个不在同一平面内阵点直线来确定,因而任何一个平移群都可由3个不共面的阵点直线的组合予于表征.因此,如果我们确定了一切可能存在的空间点阵类型,自然地也就导出了空间点阵中一切可能存在的平移群.

Bravis 为了确定空间点阵单位的类型，规定了选取平行六面体单位的如下三条原则：

(1) 所选取的平行六面体单位必须能够充分地反映出空间点阵的点群与平移群.

(2) 在满足(1)的条件下，应该使所选择的平行六面体单位的棱与棱之间的角度关系尽可能等于直角.

(3) 在满足(1)和(2)的两个条件下，所选取的平行六面体单位体积应为最小.

根据 Bravis 提出的这三条原则，在空间点阵中，划分平行六面体单位的类型只有七种，而且这七种类型与 7 个晶系相对应. 并在此七种点阵类型中共含有十四种不同形式，并对应于十四种平移群. 现列入表 1.2 中.

表 1.2　十四种空间点阵形式

晶　系	点阵参数	点阵形式	阵点坐标位置
三斜	$\lvert a\rvert\neq\lvert b\rvert\neq\lvert c\rvert$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	简单三斜 P	(000)
单斜	$\lvert a\rvert\neq\lvert b\rvert\neq\lvert c\rvert$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta>90^\circ$	简单单斜 P 底心单斜 C	(000) $\left(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$
斜方	$\lvert a\rvert\neq\lvert b\rvert\neq\lvert c\rvert$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单斜方 P 底心斜方 C 体心斜方 I 面心斜方 F	(000) $\left(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$ $\left(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ $\left(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\frac{1}{2}0\frac{1}{2};0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
正方 (四方)	$\lvert a\rvert=\lvert b\rvert\neq\lvert c\rvert$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正方 P 体心正方 I	(000) $\left(000,\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
三方	$\lvert a\rvert=\lvert b\rvert=\lvert c\rvert$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	简单三方 R	(000)

续表

晶　系	点阵参数	点阵形式	阵点坐标位置
六方	$\|a\|=\|b\|\neq\|c\|$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	简单六方 P	(000)
立方 (等轴)	$\|a\|=\|b\|=\|c\|$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单立方 P 体心立方 I 面心立方 F	(000) $(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $\left(000;\frac{1}{2}\frac{1}{2}0;\frac{1}{2}0\frac{1}{2};0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$

2. 晶体微观对称要素的特点

(1) 晶体微观对称要素在晶体结构中呈三维空间分布，而且其分布并不相交于一起.

(2) 晶体微观对称要素在晶体结构中的排布具有周期性.

(3) 晶体微观对称要素具有无限延伸的特性，它们贯穿于整个晶体所占有的三维空间.

(4) 平移对称操作使晶体微观对称要素更加多样化. 平移对称操作与反映对称操作的复合，出现了各种滑移面；平移对称操作与绕轴旋转对称操作的复合，产生了各种轴次的具有不同平移量的螺旋对称轴.

3. 晶体微观对称要素　晶体微观对称要素除了包括在晶体宏观形态上已出现的宏观对称要素外，还有点阵、滑移面和螺旋轴.

(1) 点阵：点阵的对称操作是平移，平移的六面体单位仅有十四种空间点阵形式. 晶体点阵图象进行平移对称操作后，每一阵点的位置保持原样不动.

(2) 滑移面：滑移面的对称操作为反映和平移的复合操作. 滑移面的基本对称操作可表示为

$$m[m(\sigma)\cdot\tau] \qquad (1.4)$$

式中 τ 为平移矢量.

晶体结构中，按照反映后平移矢量的不同，可将滑移面分为五种类型，现列在表 1.3 中.

表 1.3　滑移面的类型

滑移面类型（国际符号）	平移矢量 τ	基本对称操作	备　注
a	$\frac{1}{2}\bar{a}$	$m(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{a}\right)$	
b	$\frac{1}{2}\bar{b}$	$m(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{b}\right)$	
c	$\frac{1}{2}\bar{c}$	$m(\sigma)\cdot\tau\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{c}\right)$	
	$\frac{1}{2}(\bar{a}+\bar{b})$	$m(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]$	
n	$\frac{1}{2}(\bar{b}+\bar{c})$	$m(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})\right]$	$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 为基矢
	$\frac{1}{2}(\bar{c}+\bar{a})$	$m(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{2}(\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a})\right]$	
	$\frac{1}{4}(\bar{a}+\bar{b})$	$m(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{4}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]$	
d	$\frac{1}{4}(\bar{b}+\bar{c})$	$m(\sigma)\cdot\tau\left[\frac{1}{4}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})\right]$	
	$\frac{1}{4}(\bar{c}+\bar{a})$	$m(\sigma)\cdot\left[\frac{1}{4}(\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a})\right]$	

(3) 螺旋轴(n_s)：螺旋轴的符号为 n_s，n 为轴次，s 为小于 n 的正整数. 螺旋轴 n_s 的对称操作为旋转与平移的复合操作. 由于受晶体点阵结构规律性的制约，轴次 n 也只能为 1,2,3,4 和 6 五种，相应的基转角 α 分别为 360°,180°,120°,90°和 60°，螺旋轴旋转后所平移的矢量为

$$\tau = \frac{s}{n}t,$$

式中 t 为与平移矢量τ 相平行的单位矢量，称为基矢. 螺旋轴(n_s)的基本对称操作可表示为

$$c\left(\frac{2\pi}{n}\right)\cdot T\left(\frac{s}{n}t\right). \tag{1.5}$$

晶体结构中可能存在的螺旋轴(n_s)和相应的基本对称操作列入表 1.4 中.

表 1.4　螺旋轴(n_s)及其相应的基本对称操作

轴次(n)	国际符号	基本对称操作	备　注
1	1	$c(2\pi)\cdot T(t)$	
2	2_1	$c\left(\frac{2\pi}{2}\right)\cdot T\left(\frac{1}{2}t\right)$	
3	3_1	$c\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cdot T\left(\frac{1}{3}t\right)$	
	3_2	$c\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cdot T\left(\frac{2}{3}t\right)$	
4	4_1	$c\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{1}{4}t\right)$	
	4_2	$c\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{1}{2}t\right)$	t 为点阵基矢
	4_3	$c\left(\frac{2\pi}{4}\right)\cdot T\left(\frac{3}{4}t\right)$	同方向旋转
6	6_1	$c\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{1}{6}t\right)$	
	6_2	$c\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{1}{3}t\right)$	
	6_3	$c\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{1}{2}t\right)$	
	6_4	$c\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{2}{3}t\right)$	
	6_5	$c\left(\frac{2\pi}{6}\right)\cdot T\left(\frac{5}{6}t\right)$	

4. 空间群　将晶体结构中所有可能存在的微观对称要素或其相应的对称操作相互组合,最后便可推导出 230 种空间群.

(1) 点群和空间群的同形性:晶体外形(形态)的对称性仅有 32 种点群,而晶体结构的对称性却有 230 种空间群.晶体外形的对称性是其内部结构的外在反映,因此属于同一个点群的晶体不一定就属于同一个空间群.换言之,空间群不同的几种晶体可以属于同一个点群,这是由于晶体结构的对称性反映到晶体外形上来时,晶体结构中所包含的平移群,都被晶体的均匀性所掩没的缘故.这样以来,晶体的空间群与一定的点群同形,每一个点群可以有若干个同形空间群.例如:点群 C_2-2 的同形空间群有:C_2^1-$P2$;C_2^2-$P2_1$;C_2^3-$C2$ 三种.点群 C_{2v}-$mm2$ 的同形空间群有:C_{2v}^1-$Pmm2$;C_{2v}^2-$mc2_1$;C_{2v}^3-$Pcc2$;C_{2v}^4-$Pma2$;C_{2v}^5-$Pca2_1$;C_{2v}^6-$Pnc2$;C_{2v}^7-$Pmn2_1$;C_{2v}^8-$Pba2$;C_{2v}^9-$Pa2_1$;…;C_{2v}^{11}-$Cmm2$;…;C_{2v}^{15}-$A6m2$;…;C_{2v}^{18}-$Fmm2$;

…;C_{2v}^{22}-$Ima2$，共 22 种.

(2) 空间群符号：空间群符号如同点群符号一样，最常用的符号为国际符号，其次为熊夫利斯符号，有时将此两种符号同时写出来.

空间群的熊夫利斯符号就是在同形点群符号上标添加一个数字(1，2，3，…)，便成为该点群的同形空间群符号例如：点群 C_{2v}的同形空间群符号为 C_{2v}^{1}，C_{2v}^{2}，C_{2v}^{3}，…，C_{2v}^{22}.

空间群的国际符号是由两部分组成，开头部分的大写英文字母(P，A，R，C，I，F)表示空间群的平移群；符号的第二部分是与其同形点群相对应的同形微观对称要素，它们是由一个、两个或 3 个位序组成的，此用来表示空间群中主导方向上的对称要素系. 例如：空间群 $Pmm2$，其中 P 代表简单斜方平行六面体单位，为一平移群，而 $mm2$ 用来表示 $Pmm2$ 空间群主导方向上的对称要素系. 在垂直 $x(a)$，$y(b)$轴方向上各有一个对称面 m，在 $z(c)$轴方向上有一个二次对称轴 2.

(3) 等效点系. 在晶体点阵结构中，从一个原始点出发，通过所属空间群的所有对称要素的对称操作，而重复出来的一系列点的总和，称为此空间群的一个等效点系. 一个等效点系中任何两点，都可以利用所属空间群的某一对称操作，使它们重合在一起，同时，等效点系的新位置和原始位置也重合在一起. 如果原始点是置于空间群中的一般位置上，即原始点不在任何对称要素上或其他规定的特殊位置上，则由该原始点重复出现的点系，称为一般等效点系. 但如果原始点是在相对于空间群中的某一特殊位置上的一点，则所得到的点系称为特殊等效点系. 等效点系相当于晶体结构基元在三维空间分布的规律性.

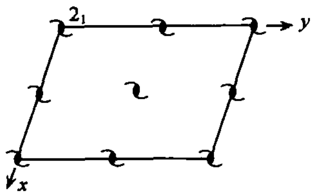
(4) 空间群投影举例如下述.

(i) 空间群 $C_2^2-P2_1$：属单斜晶系，对应点群为 G_{2-2}.

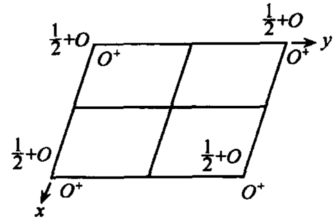
当坐标原点在 2_1( )上时，此空间群在 xy 平面上的投影为(a)，其相应的一般等效点系数投影为(b)，其坐标位置分别为 x，y，z；$\bar{x}$，$\bar{y}$，$\frac{1}{2}+z$.

但当坐标原点在 2_1( )上时，$P2_1$ 空间在 xz 平面上的投影为(c)，其相应的一般等效点系投影为(d)，其坐标位置分别为 x，y，

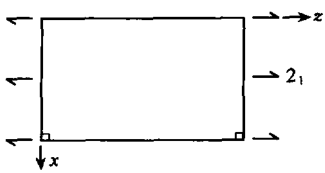
$z;\bar{x},\frac{1}{2}+y,\bar{z}$.



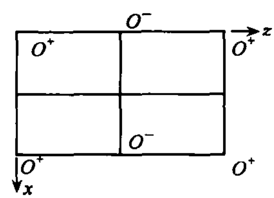
(a)



(b)



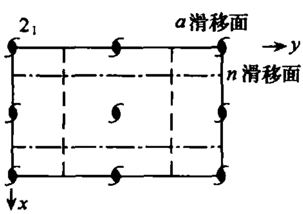
(c)



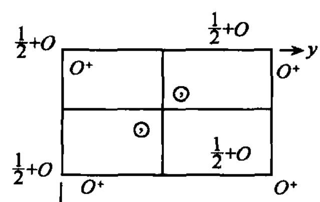
(d)

(ii) 空间群 $C_{2v}^9-Pna2_1$:属斜方晶系,其相位点群为$C_{2v}-mm2$.

坐标原点在 2_1( )上时,此空间群在 xy 平面上的投影为(a),其相应的一般等效点系的投影为(b),其坐标位置分别为 $x,y,z;\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z;\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z$.



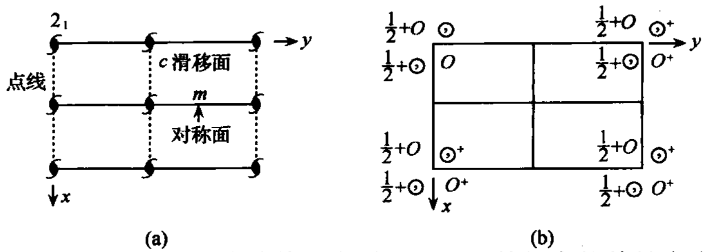
(a)



(b)

(iii) 空间群 $C_{2v}^2-Pmc2_1$,属斜方晶系,对应点群为 $C_{2v}-mm2$.

当坐标原点在 2_1( )上时,此空间群在 xy 平面上的投影为(a),其相应的一般等效点系的投影为(b),其坐标位置分别为 $x,y,z;\bar{x},y,z;\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z;x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$.



此空间群有两套特殊等效点系(a 和 b),其相应的等效点坐标位置如下:

(a) 当 x 轴方向为 m 时,则为

$$0,y,z;\qquad 0,\bar{y},\frac{1}{2}+z.$$

(b) 当 y 轴方向为 m 时,则为

$$\frac{1}{2},y,z;\qquad \frac{1}{2},\bar{y},\frac{1}{2}+z.$$

晶体结构的对称性取决于它属的空间群,研究晶体的物性起源和进行新型晶体的分子设计与晶体工程,深入理解晶体的空间群都将起着极其重要的作用.

1.1.4 晶体薄膜对称性

由于当代高新科学技术发展的需要,晶体薄膜材料发展得很快,其中包括纳米超晶格、介电体超晶格等.可看作它们都具有二维周期性结构.这些晶体薄膜材料与体块晶体相比,表面上所占有的原子总数比体块晶体的多得多,受环境的影响也较显著.晶体薄膜的二维周期性结构的特点,可用晶体学的二维点阵、二维点群和二维空间群来表征.

1. **二维点阵**　二维点阵计有:斜角 P、矩形 p 和矩形 C、正方 p、六角 P 共 5 种类型,如图 1.3 所示.

2. **二维点群**　二维点群计有:$1,2,3,4,6,m,2mm,3m,4mm,6mm$,共 10 种.

3. **二维空间群**　将二维点阵与二维点群相组合,可推导出 17 种二维空间群,现列入表 1.5 中.

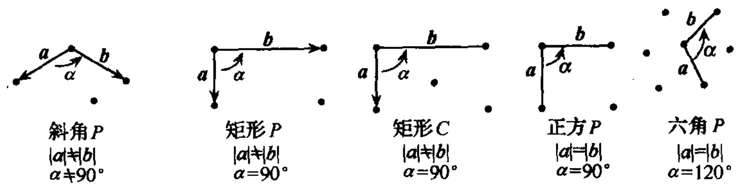


图 1.3　二维点阵类型.

表 1.5　二维空间群

晶系和点阵符号	点群符号	空间群符号	空间群数目
斜角	1	$P1$	1
P	2	$P2$	2
矩形 P 和矩形 C	m	Pm	3
		Pg	4
		Cm	5
	$2mm$	Pmm	6
		Pmg	7
		Pgg	8
		Cmm	9
正方 P	4	$P4$	10
	$4mm$	$P4m$	11
		$P4g$	12
六角 P	3	$P3$	13
	$3m$	$P3m1$	14
		$P31m$	15
	6	$P6$	16
	$6mm$	$P6m$	17

表中:g 为滑移反映线,沿线滑移重复周期距离的 1/2.
　　m 为对称反映线.

1.1.5　晶体组成、结构与性质三者之间的相互关系

任何一种晶体都存在着组成、结构与性质三者之间的相互关系问题.

晶体的组成关联着原子结构.晶体是由其结构基元所构成的,而结构基元最终是起源于化学周期律中的各种元素.原子外层电子相互作用的结果,形成了化学键,在晶体中化学键的形成,使晶体结构的总能量降低.晶体中原子间相互结合的类型可分为离子

键、共价键、金属键、Van der Waals 键和氢键(或氚键). 在介电体晶体结构中,单纯地存在一种键型是比较少的,大多数或多或少地存在着异型键,即存在着两种以上的键型或者是中间型键,即两种键型混合在一起的键型.

晶体结构最主要的特征是其内部结构基元排列的周期性. 晶体结构数据主要指的是原子间或离子间的键长和键角以及其结构基元在晶胞中的取向等. 在晶体结构中,由于存在着不同类型的化学键,从而形成的结构类型是多样化的. 对于功能晶体而言,一般均表现出结构敏感性质,而这些敏感性质往往发生在晶体结构的局部,而后反映到晶体的宏观物理性质.

晶体的性质是多种多样的,从应用的角度来看,主要指地是晶体的电学、光学、光电子学、声学、磁学和力学等性质,这些性质与晶体组成与结构密切相关的. 大量的实验数据和理论分析,均已确切地证明了晶体的组成、结构与性质三者是相互联系、又相互制约的. 在此三者之中,结构上承组成,下启性质,结构是核心,并起着关键性的作用. 一般地来讲,晶体的性质取决于其结构,但有时改变了晶体的微量组成,而结构的对称性尚未发现有显著地变化,但对晶体性质却产生了极大的影响. 例如非线性光学 $KTiOPO_4$(KTP)晶体所表现出的结构敏感性质就是一个较典型的例证,这也说明了晶体的组成、结构与性质三者之间相互联系与相互制约的关系.

§1.2　晶体的线性光学性质[6,7]

光是一种电磁波,当光波在介质(晶体)中传播时,光频电场会引起介质的电极化,在激光出现以前,传统的光学只考虑线性光学现象,这类光学的特点,概括起来有如下两点:

(1) 介质在光频电场作用下,所引起的电极化强度 P 与光频电场强度 E 成线性关系,即

$$P = \varepsilon E, \tag{1.6}$$

式中,ε 为介质的介电常数,它不随着光波在介质中的位置与时间

而变化，因此，当光波在介质中传播时，不出现其他频率的光.

(2) 两束以上的光波在介质中传播时，光波之间不发生相互作用或散射，服从独立传播原理，不改变它们各自的频率. 当它们在介质相同区域内相遇时，服从线性叠加原理.

1.2.1 光波在介质(晶体)中传播的基本方程

光波在介质中传播时，可用麦克斯韦(Maxwell)方程组和物质方程来表征.

当光波在非磁性透明光学介质中传播时，麦克斯韦方程组可写成如下形式：

$$
\begin{aligned}
&\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t},\\
&\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t},\\
&\nabla \cdot \boldsymbol{D} = 0,\\
&\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0,
\end{aligned}
\tag{1.7}
$$

式中，$\boldsymbol{H}$，$\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{D}$ 分别表示光波的磁场矢量，电场矢量和电位移矢量，c 为光波在真空中的光速，t 为时间，∇ 为算符.

物质方程为

$$
\begin{aligned}
&D = \varepsilon E(\text{各向同性介质})\\
&Di = \varepsilon_{ij}E_j(\text{各向异性介质})
\end{aligned}
\tag{1.8}
$$

式中，ε、ε_{ij}分别为各向同性与各向异性介质的介电常数，但 ε_{ij}为二阶对称张量. 而且 $\varepsilon = n^2$，$\varepsilon_{ij} = n_{ij}^2$，$n$ 和 n_{ij}分别为各向同性与各向异性介质的折射率.

光波在介质中能量的传播，可由能(量)流密度矢量 S 来表示

$$
S = \frac{c}{4\pi}(E \times H) = st \tag{1.9}
$$

式中，s 为能流密度 S 的绝对值，t 为能流密度的单位矢量. 同时 S 为光线传播方向，而且 t 矢量垂直 E 矢量.

(1.7)，(1.8)和(1.9)三式就是描述光波在非磁性透明介质中

传播行为的基本方程式，利用这些方程式就可解释光波在通过介质时所产生的许多线性光学现象，诸如：光的反射、折射、双折射、衍射、偏振和干涉等光学现象.

1.2.2 晶体的极化率和介电常数

当光波作用到非磁性光学透明介质时，介质中的电子就要随着光波的振动频率作同步谐振，导致介质中原子(或分子)正负电荷中心的相对位移，从而产生了极化现象. 实验表明，在各向同性介质中，极化强度 P 与光频电场强度 E 成正比关系. 由于晶体是一种按一定周期性排列的原子(或分子)构成的，并具有一定对称性的各向异性体，致使所产生的极化强度 P 与外加光频电场 E 不再是简单的线性关系，这时

$$P_i = \sum_i X_{ij} E_j \tag{1.10}$$

式中，X_{ij}称为晶体的极化率，$i,j=1,2,3$，并为二阶对称张量，它有9个分量，可主轴化，当选择一组坐标轴(x,y,z)后，式(1.10)可写成如下形式：

$$\begin{aligned} P_x &= X_{11} E_x, \\ P_y &= X_{22} E_y, \\ P_z &= X_{33} E_z. \end{aligned} \tag{1.11}$$

同样地，由于晶体为各向异性介质，电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 与电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 的方向是不同的，而两者的关系也必然地引入9个分量的 ε_{ij} 来表示. $D=(D_x,D_y,D_z)$和 $E=(E_x,E_y,E_z)$的关系，可写成矩阵乘积的形式

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \tag{1.12}$$

晶体的介电常数张量与极化率张量的矩阵在表示形式上是相同的.

现将3个晶族7个晶系晶体在主轴坐标系和非主轴坐标系中

介电常数张量的矩阵形式列入表 1.6 中.

表 1.6　3 个晶族 7 个晶系晶体的介电常数张量的矩阵形式

晶　族	晶　系	主轴坐标系	非主轴坐标系
低级	三斜	$\begin{pmatrix}\varepsilon_1 & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_2 & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_3\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$
	单斜		$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13}\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$
	斜方		$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$
中级	三　方 正(四)方 六　方	$\begin{pmatrix}\varepsilon_1 & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_1 & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_3\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$
高级	立方(等轴)	$\begin{pmatrix}\varepsilon_1 & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_1 & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{11}\end{pmatrix}$

1.2.3　光波在不同晶族晶体中传播

晶体的线性光学性质与晶体的宏观对称性(点群)有密切的关系,现仅就 3 个晶族晶体的线性光学性质特点,简要地加以叙述.

1. 高级晶族(立方晶系)晶体　立方晶系晶体的介电常数张量只有 3 个彼此相等的主分量,即:$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_3=\varepsilon_0 n_0^2$($\varepsilon_0$ 为光波在真空中的介电常数,n_0 为晶体的折射率),因此 3 个主折射率间也彼此相等:$n_1=n_2=n_3=n_0$,这意味着光波在晶体的任何方向上传播和在各向同性介质中传播完全一样,光波的电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 与电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 的方向一致,不产生双折射现象,测绘出来的折射率曲面是以 n_0 为半径的球体,其方程式为

$$\frac{x^2+y^2+z^2}{n_0^2}=1. \tag{1.13}$$

由此可以说高级晶族晶体在光学上是各向同性体.

2. **中级晶族(三方、正方和六方晶系)晶体** 中级晶族晶体的介电常数张量有两个独立的主分量,即:$\varepsilon_1=\varepsilon_2,\varepsilon_3$. 如果将坐标轴系$(x,y,z)$的$z$轴方向选取与晶体高次对称轴相平行,由于中级晶族晶体这一方向是惟一的,而且在这一方向上不发生双折射现象,故称这类晶体为单轴晶. 由于此类晶体有两个独立的介电常数张量主分量,故$n_1=n_2=n_o,n_3=n_e$,主折射率n_o和n_e分别称为单轴晶的常光(o)和非常光(e)的折射率,测绘出的折射率曲面为一旋转椭球体,其方程式为

$$\frac{x^2+y^2}{n_o^2}+\frac{z^2}{n_e}=1. \tag{1.14}$$

按照n_o和n_e两者的相对大小,单轴晶可分为两类:当$n_e>n_o$的单轴晶称为正光性单轴晶;当$n_e<n_o$的叫作负光性单轴晶.

3. **低级晶族(斜方、单斜、三斜晶系)晶体** 在介电主轴坐标系中,低级晶族晶体的介电常数张量有3个独立的主分量,即$\varepsilon_1\neq\varepsilon_2\neq\varepsilon_3$,因此,3个主折射率也完全不相等,即$n_1\neq n_2\neq n_3$,它们的大小,因晶体而异,通常为了研究问题的方便,常规定$n_3>n_2>n_1$. 这类晶体都有两个光轴,所以称这类晶体为双轴晶. 如果$(n_3-n_2)>(n_2-n_1)$时,则称这类晶体为正光性双轴晶;当$(n_3-n_2)<(n_2-n_1)$时,则称这类晶体为负光性双轴晶. 光轴角2Ω定义为双轴晶两光轴间所夹的锐角. 对于正光性双轴晶,z轴是光轴角的锐角等分线,光轴角为:$2\Omega_{正}=2\Omega_z$,其中

$$\tan\Omega_{正}=\frac{n_3}{n_1}\sqrt{\frac{n_2^2-n_1^2}{n_3^2-n_2^2}}. \tag{1.15}$$

对于负光性双轴晶,x轴是光轴角的锐角等分线,光轴角为$2\Omega_{负}=2\Omega_x$,其中

$$\tan\Omega_{负}=\frac{n_1}{n_3}\sqrt{\frac{n_3^2-n_2^2}{n_2^2-n_1^2}}. \tag{1.16}$$

双轴晶的折射率椭球是一个三轴椭球体,在主轴坐标系中,其方程式为

$$\frac{x^2}{n_1^2}+\frac{y^2}{n_2^2}+\frac{z^2}{n_3^2}=1. \tag{1.17}$$

1.2.4 晶体的折射率色散

晶体的折射率可以说是光波波长(或频率)的函数,即当光波的波长改变时,晶体的折射率也相应地发生变化,这一现象称为折射率色散.晶体各方向上的折射率随光波波长的变化可能是非等比例的,因此用以描述晶体光学各向异性的示性面的大小和形状,甚至在晶体中的方位都可能发生变化.对于高级晶族晶体,由于晶体具有各向同性,色散不会使其折射率面-球体的形状发生变化,但因色散可形成大小不等径的同心球体.对于中级晶族晶体,由于晶体对称性的影响,色散不能改变光轴的位置,而 n_o和 n_e的改变,将形成以光轴为旋转轴的大小不等的旋转椭球体.对于低级晶族晶体,其折射率面的色散比较复杂,而且低级晶族中所包含的 3 个晶系所属晶体,它们各自晶系晶体色散情况还有所不同.斜方晶系晶体主要发生光轴角色散.单斜晶系晶体除了光轴角色散外,还有光轴面色散及其锐角等分线和钝角等分线色散.三斜晶系晶体没有对称轴和对称面,晶体对称性对折射率椭球的 3 个主轴的位置没有限制,3 个主轴位置均可随光波波长而改变,晶体的折射率的色散更不规则化了.

晶体的折射率除随光波波长变化外,还随晶体的温度而变化,因此,在测量晶体折射率时,应将温度恒定,正因为存在这一现象,在非线性光学晶体材料应用时,常常利用这一现象来改变晶体的折射率,从而实现非临界相位匹配,以便提高晶体的倍频转换效率.

晶体的折射率色散是有一定规律的,但不同的晶体,其规律性有所差异.随着晶体宏观对称性的降低而复杂化.一般都是利用实验来确定它们的规律性.例如:KDP 型晶体的折射率色散常采用的公式为

$$n_i^2(\lambda)=A_i+\frac{B_{i1}}{\lambda^2-B_{i2}}-\frac{C_{i1}\lambda^2}{C_{i2}-\lambda}, \tag{1.18}$$

式中，λ 为光波波长，i 代表 o 光（常光）或 e 光（非常光）；A_i，B_{i1}，B_{i2}，C_{i1}，C_{i2}都是通过实验曲线来确定的待定常数.

§1.3 晶体的非线性光学性质

早在 1961 年 Franken[8]首次将红宝石（Cr^{3+}：Al_2O_3）晶体所产生的激光束入射到石英（α-SiO_2）晶体中，实验过程中发现两束出射光，一束是原来入射的红宝石激光，其波长为 694.3nm；而另一束是新产生的紫外光，其波长为 347.2nm，频率恰好为红宝石激光频率的两倍，从而确认了它是入射光的二次谐波，这就是国际上首次发现的激光倍频效应实验，从此以后，便开辟了非线光学及其材料发展的新纪元.

当光波在非线性介质（晶体）中传播时，会引起非线性电极化，导致光波之间的非线性作用，高强度的激光所导致的光波之间的非线性作用更为显著，这种与光强有关的光学效应，称为非线性光学效应. 现仅就晶体的非线性光学性质作一简要的阐述.

1.3.1 晶体的非线性光学现象[9,10]

当光通过晶体传播时，会引起晶体的电极化，若光强度不太大. 电极化强度 P_i 与光频电场 E_j 之间成线性关系[见式(1.10)]. 激光的光频电场极强，这时，光频电场的高次项便对晶体的电极化强度 P_i 起到了重要作用，晶体的电极化强度 P_i 与光频电场 E_j 之间的相互关系成正幂级数关系，即

$$P_i = \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_1) + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \cdots, \tag{1.19}$$

式中，$\chi_{ij}^{(1)}$为晶体的线性极化系数（或称线性极化率）；$\chi_{ijk}^{(2)}$，$\chi_{ijkl}^{(3)}$，…分别为二次项、三次项、……的非线性极化系数（或称非线性极化率）. 各项系数的数值逐项下降几个数量级；ω_1，ω_2，ω_3，…为不同光频电场的角频率.

通常，一般光源的光频电场强度 E_j 较小，只用式(1.19)中第一项就足以描述晶体的线性光学性质，诸如：光的折射、反射、双折射和衍射等. 激光是一种具有极强光频电场的光，式(1.19)中第二、三项等非线性项就可产生重要作用，可观测到不同的非线性光学现象. 在这种情况下，晶体的极化率将不再是个常数，而是光频电场 E 的函数. 将晶体的电极化强度 P_i 对光频电场 E 取一阶导数，可得出

$$\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}E} = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} EE + \cdots. \qquad (1.20)$$

由式(1.20)可知，晶体的线性光学性质只是与 $\chi_{ij}^{(1)}$ 有关，而高于 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 以上的非线性高次极化项，可引起晶体的非线性光学效应，在非线性高次极化项中，二次项 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 所引起的非线性光学效应最为显著，应用也最为广泛. 式(1.20)二次项可写为

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2), \qquad (1.21)$$

式中，$P_i^{(2)}$ 为二次极化项所产生的非线性电极化强度分量，$\chi_{ijk}^{(2)}$ 为二阶非线性极化系数，ω_1，ω_2 分别为基频光的角频率，$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$，$E_j$，$E_k$ 分别为入射光的光频电场分量.

当 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 时，所产生的二次谐波为和频；

当 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ 时，所产生的二次谐波为差频.

和频和差频统称为混频. 当 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ 时，$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$，则产生倍频光；当 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2 = 0$ 时，激光通过晶体产生直流电极化，称为光整流.

上述这些光学现象，都属于非线性光学效应. 它们均不服从线性光学的一般规律.

1.3.2 晶体的二阶非线性光学系数 $\chi_{ijk}^{(2)}$[6,7,11]

晶体的二阶电极化强度 $P_i^{(2)}$ 正比于二阶非线性极化系数 $\chi_{ijk}^{(2)}$. 当 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$，$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$ 时，则有

$$P_i(2\omega) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega), \qquad (1.22)$$

式中，$\chi_{ijk}^{(2)} \equiv \chi_{ijk}(2\omega)$，称为二阶非线性光学系数，通常又称为倍频系数，并用 d_{ijk}表示.

二阶非线性光学系数 $\chi_{ijk}(2\omega)$是描述二次谐波发生过程的三阶张量，它是三种频率$(\omega_3,\omega_1,\omega_2)$的函数，在一般情况下共有 27 个独立分量，只能存在于 20 种没有对称心的压电晶类中，也只有这样，它们的二阶非线性光学系数的所有分量才有可能不全部为零.

现对 $\chi_{ijk}(2\omega)$作下述讨论.

1. *改用 χ_{in}表示 $\chi_{ijk}(2\omega)$*　非线性光学晶体中的两个光频电场分量的作用，两者先后排列顺序对二阶电极化强度应无影响，因此，$E_j(\omega)$与 $E_k(\omega)$和 $E_k(\omega)$与 $E_j(\omega)$应该与同一个 $P_i(2\omega)$对应，因而 $\chi_{ijk}(2\omega)$的后两个下标应是对称的，即

$$\chi_{ijk}(2\omega) \equiv \chi_{ikj}(2\omega). \tag{1.23}$$

只有这样，$E_j(\omega)$与 $E_k(\omega)$才能够与同一个 $P_i(2\omega)$对应. 由于 $\chi_{ijk}(2\omega)$的本征对称性，便可引入简化下标，即将双下标 $jk=kj$ 改用单下标 n 来表示，即

n	1	2	3	4	5	6
$jk=kj$	11	22	33	23=32	31=13	12=21

$$\chi_{ijk}(2\omega) = \chi_{ikj}(2\omega) = \chi_{in}, \tag{1.24}$$

式中，$i,j,k=1,2,3$；$n=1,2,3,4,5,6$，这样一来，χ_{in}的独立分量数目就由 27 个减少到 18 个. χ_{in}通常用 d_{in}表示.

χ_{in}的矩阵可表示为

$$\chi_{in} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix}_{18}, \tag{1.25}$$

从而，式(1.22)的矩阵可表示为

$$\begin{pmatrix} P_1^{2\omega} \\ P_2^{2\omega} \\ P_3^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

在式(1.26)中,(1×6)矩阵中出现了 2 的因子,这是由于 $E_{jk}=E_{kj}$,而将 $E_{jk}+E_{kj}$,写成 $2E_{jk}$的缘故.

2. Kleinman 全交换对称性　1962 年,Kleinman 认为,在中近红外区和可见光区波段内,光波的频率远离了晶体离子共振频率区,此时,由于离子质量远大于电子质量,因而离子将跟不上光频电场的周期振动,离子位移对晶体电极化强度的贡献几乎为零.因此,非线性光学系数 $\chi_{ijk}(2\omega)$主要取决于电子运动,此时,晶体的极化自由能函数(G)可简化为

$$G=-\frac{1}{3}\chi_{ijk}(2\omega)E_iE_jE_k. \quad (1.27)$$

如果忽略色散的影响,将 G 对 E 交换取导数,与 E 的下标及频率的顺序无关,则有

$$\frac{\partial^3 G}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k}=\frac{\partial^3 G}{\partial E_j \partial E_k \partial E_i}=\frac{\partial^3 G}{\partial E_k \partial E_i \partial E_j}. \quad (1.28)$$

将式(1.27)的 G 代入式(1.28)并考虑到式(1.23)的关系,便可得到

$$\chi_{ijk}=\chi_{jki}=\chi_{kij}=\chi_{ikj}=\chi_{jik}=\chi_{kji}. \quad (1.29)$$

式(1.29)中的关系被称为 Kleinman 全交换对称性.由于全交换对称性的存在,使得 χ_{ijk}的 18 个独立分量数目减少到 10 个,此时,χ_{in}的矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{16} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{14} & \chi_{12} \\ \chi_{15} & \chi_{24} & \chi_{33} & \chi_{23} & \chi_{13} & \chi_{14} \end{pmatrix}_{(10)}. \quad (1.30)$$

并使 20 种没有对称心的压电晶类中两种晶类:D_4-422 和 D_6-622

的二阶非线性光学系数全部为零. 这样在 32 种晶类中只有 18 种晶类才有可能具有非线性光学效应. 当然,所有 32 种晶类都有可能产生三、五阶等奇次项的非线性光学效应,但具有二、四、六等偶次阶的非线性光学效应,只能在非线性光学晶体中才有可能发生,18 种晶类的二阶非线性光学系数矩阵表示,列入表 1.7.

表 1.7　二阶非线性光学系数矩阵

晶　类	A	B
C_1-1	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{pmatrix}_{(18)}$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{16} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{14} & \chi_{12} \\ \chi_{15} & \chi_{24} & \chi_{33} & \chi_{23} & \chi_{13} & \chi_{14} \end{pmatrix}_{(10)}$ $\chi_{14}=\chi_{25}=\chi_{36}$;$\chi_{21}=\chi_{16}$,$\chi_{26}=\chi_{12}$ $\chi_{31}=\chi_{15}$,$\chi_{32}=\chi_{24}$,$\chi_{34}=\chi_{23}$ $\chi_{35}=\chi_{13}$
C_2-2 $2 /\!/ x_2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & 0 & \chi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{34} & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}_{(8)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & \chi_{16} \\ \chi_{16} & \chi_{22} & \chi_{23} & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{23} & 0 & \chi_{14} \end{pmatrix}_{(4)}$ $\chi_{14}=\chi_{25}=\chi_{36}$ $\chi_{21}=\chi_{16}$,$\chi_{34}=\chi_{23}$
C_s-m $m \perp x_2$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 \end{pmatrix}_{(10)}$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & \chi_{12} \\ \chi_{15} & \chi_{24} & \chi_{33} & 0 & \chi_{13} & 0 \end{pmatrix}_{(6)}$ $\chi_{26}=\chi_{12}$,$\chi_{31}=\chi_{15}$, $\chi_{32}=\chi_{24}$,$\chi_{35}=\chi_{13}$
D_2-222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}_{(3)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} \end{pmatrix}_{(1)}$ $\chi_{14}=\chi_{25}=\chi_{36}$
C_{2v}-$mm2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(5)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 \\ \chi_{15} & \chi_{24} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(3)}$ $\chi_{31}=\chi_{15}$,$\chi_{32}=\chi_{24}$
C_4-4	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & -\chi_{14} & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(4)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{15} & \chi_{15} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(2)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0$,$\chi_{31}=\chi_{15}$

续表

晶类	A	B
S_4-$\bar{4}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&\chi_{15}&0\\0&0&0&-\chi_{15}&\chi_{14}&0\\\chi_{31}&-\chi_{31}&0&0&0&\chi_{36}\end{pmatrix}_{(4)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&\chi_{15}&0\\0&0&0&-\chi_{15}&\chi_{14}&0\\\chi_{15}&-\chi_{15}&0&0&0&\chi_{14}\end{pmatrix}_{(2)}$ $\chi_{14}=\chi_{36},\chi_{31}=\chi_{15}$
D_4-422	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&0&0\\0&0&0&0&-\chi_{14}&0\\0&0&0&0&0&0\end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\end{pmatrix}_{(0)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0$
C_{4v}-4mm	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&\chi_{15}&0\\0&0&0&\chi_{15}&0&0\\\chi_{31}&\chi_{31}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(3)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&\chi_{15}&0\\0&0&0&\chi_{15}&0&0\\\chi_{15}&\chi_{15}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(2)}$ $\chi_{31}=\chi_{15}$
D_{2d}-$\bar{4}2m$ $x_1/\!/2$	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&0&0\\0&0&0&0&\chi_{14}&0\\0&0&0&0&0&\chi_{36}\end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&0&0\\0&0&0&0&\chi_{14}&0\\0&0&0&0&0&\chi_{14}\end{pmatrix}_{(1)}$ $\chi_{14}=\chi_{36}$
C_3-3	$\begin{pmatrix}\chi_{11}&-\chi_{11}&0&\chi_{14}&\chi_{15}&-\chi_{22}\\-\chi_{22}&\chi_{22}&0&\chi_{15}&-\chi_{14}&-\chi_{11}\\\chi_{31}&\chi_{31}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(6)}$	$\begin{pmatrix}\chi_{11}&-\chi_{11}&0&0&\chi_{15}&-\chi_{22}\\-\chi_{22}&\chi_{22}&0&\chi_{15}&0&-\chi_{11}\\\chi_{15}&\chi_{15}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(4)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0,\chi_{31}=\chi_{15}$
D_3-32	$\begin{pmatrix}\chi_{11}&-\chi_{11}&0&\chi_{14}&0&0\\0&0&0&0&-\chi_{14}&-\chi_{11}\\0&0&0&0&0&0\end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix}\chi_{11}&-\chi_{11}&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&-\chi_{11}\\0&0&0&0&0&0\end{pmatrix}_{(1)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0$
C_{3v}-3m	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&\chi_{15}&-\chi_{22}\\-\chi_{22}&\chi_{22}&0&\chi_{15}&0&0\\\chi_{31}&\chi_{31}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(4)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&\chi_{15}&-\chi_{22}\\-\chi_{22}&\chi_{22}&0&\chi_{15}&0&0\\\chi_{15}&\chi_{15}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(3)}$ $\chi_{31}=\chi_{15}$
C_6-6	$\begin{pmatrix}0&0&0&\chi_{14}&\chi_{15}&0\\0&0&0&\chi_{15}&-\chi_{14}&0\\\chi_{31}&\chi_{31}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(4)}$	$\begin{pmatrix}0&0&0&0&\chi_{15}&0\\0&0&0&\chi_{15}&0&0\\\chi_{15}&\chi_{15}&\chi_{33}&0&0&0\end{pmatrix}_{(2)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0$ $\chi_{31}=\chi_{15}$

续表

晶类	A	B
S_6-$\bar{6}$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & -\chi_{11} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & -\chi_{11} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(2)}$
D_6-622	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(0)}$ $\chi_{14}=-\chi_{14}=0$
C_{6v}-$6mm$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{(3)}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{15} & \chi_{15} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{(2)}$ $\chi_{31}=\chi_{15}$
D_{3d}-$\bar{6}m2$ ($m\perp x_1$)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$
T-23 T_d-$\bar{4}3m$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} \end{bmatrix}_{(1)}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} \end{bmatrix}_{(1)}$

在表 1.7 中，矩阵右下方圆括号内的数字表示独立分量数目. A 表示不考虑 Kleinman 对称性时的 χ_{in}；B 表示考虑 Kleinman 对称性时的 χ_{in}.

例如：描述磷酸二氢钾(KDP)晶体产生二次谐波的方法如下：KDP 晶体属于 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类，根据表 1.7，当不考虑 Kleinman 全交换对称性时，它的二阶非线性光学系数的矩阵表示为

$$\chi_{in}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{bmatrix}_{(2)},$$

根据式(1.26)，有

$$\begin{pmatrix} P_1^{2\omega} \\ P_2^{2\omega} \\ P_3^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix},$$

于是有

$$P_1^{2\omega} = 2\chi_{14}E_2E_3,$$
$$P_2^{2\omega} = 2\chi_{14}E_3E_1,$$
$$P_3^{2\omega} = 2\chi_{36}E_1E_2. \tag{1.31a}$$

当考虑 Kleinman 全交换对称性时，则有

$$\chi_{14} = \chi_{36}, \qquad \chi_{in} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} \end{pmatrix}.$$

根据式(1.26)可得

$$P_1^{2\omega} = 2\chi_{14}E_2E_3,$$
$$P_2^{2\omega} = 2\chi_{14}E_3E_1,$$
$$P_3^{2\omega} = 2\chi_{14}E_1E_2. \tag{1.31b}$$

从式(1.31a)或式(1.31b)可知，若基频光的电场矢量只沿 KDP 晶体的任何一个主轴方向振动，都不可能产生二次极化波，即不可能存在二阶非线性光学效应.

在实际工作中，精确地测定晶体的二阶非线性光学系数比较困难，故在实际应用中，多以 KDP 晶体的 χ_{36}($=0.53\times10^{-12}\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$)为标准，对其他晶体进行相对测量，而取其相对值，见表 1.8.

表 1.8 相对非线性光学系数($\chi_{in}/\chi_{36}^{KDP}$)

晶 体	波长(λ)/μm	折射率		$\chi_{in}/\chi_{36}^{KDP}$
		n_o	n_e	
Te	5.3	4.86	6.3	$\chi_{11}=1298$
	10.6	4.8	6.25	

续表

晶　体	波长(λ)/μm	折射率		$\chi_{in}/\chi_{36}^{KDP}$
		n_o	n_e	
ADP	1.06	1.51	1.47	$\chi_{36}=1.21$ $\chi_{15}=12.5$
$LiNbO_3$	1.06	2.24	2.16	$\chi_{31}=10$ $\chi_{33}=75$
$AgGaSe_2$	10.6	2.59	2.56	$\chi_{36}=76$
$ZnGeP_2$	10.6	3.07	3.11	$\chi_{36}=173$
$CdGeAs_2$	10.6	3.50	3.59	$\chi_{36}=472$

1.3.3　相位匹配[6,7,12~24]

用作激光倍频材料的晶体,除必须具有比较大的非线性光学系数外,还必须能够实现相位匹配.

在倍频过程中,基频光一旦射入非线性光学晶体,在光路上的每一位置都将产生二次极化波,这些极化波都发射出与之相同频率的二次谐波,或称为倍频光波.这些二次谐波在晶体中传播速度与入射基频光波在晶体中的传播速度相同,因为光频电场在晶体中传播到那里,就会在那里产生二次极化波.但由于受晶体折射率色散的影响,由二次极化波发射的二次谐波的传播速度与入射基频光波的传播速度就不相同了.在正常色散范围内,频率增高,折射率变大,故晶体中的二次谐波总是跟不上二次极化波的传播.二次谐波相互干涉的结果,决定了在实验中观察到的二次谐波的强度,这个强度与二次谐波的相位差有关,相位差为零时即相位匹配,则二次谐波便得到不断的加强.如果相位差不一致,则二次谐波相互抵消.当相位差为180°时,不会有任何二次谐波的输出.因此,要想得到较强的二次谐波输出,就要求不同时刻在晶体中不同部位所发射出的二次谐波的相位一致.因为有了相位匹配技术的应用,可使晶体的非线性光学效应大幅度地提高,从而为非线性光学晶体材料的应用奠定了理论基础.

1. 单轴晶(三方、四方、六方晶系晶体)的相位匹配

(1) 相位匹配条件. 当不考虑晶体对光波的吸收和色散的性质时，从入射的基频光到出射的倍频光，这一光量子系统应服从能量守恒和动量守恒定律. 设基频光与倍频光的角频率分别为 ω_1 和 ω_2，相应的波矢量分别为 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$，根据能量守恒定律，应有

$$\omega_1 + \omega_1 = 2\omega_1 = \omega_2. \tag{1.32}$$

相位匹配就意味着该过程中相应的波矢量关系应为

$$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_1 = 2\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_2,$$

或

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 = 0. \tag{1.33}$$

根据波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的定义

$$\boldsymbol{k} = \frac{n}{c}\omega K, \tag{1.34}$$

式中，n 是频率为 ω 光波折射率，c 为光波在真空中的速度，K 为光波的单位波矢量.

根据式(1.33)和式(1.34)两式的关系，可求得

$$n_2(\omega_2)\omega_2 = 2n_1(\omega_1)\omega_1.$$

根据式(1.32)可得

$$2n_2(\omega_2)\omega_1 = 2n_1(\omega_1)\omega_1,$$

$$n_2(\omega_2) = n_1(\omega_1),$$

$$n(2\omega) = n(\omega). \tag{1.35}$$

式(1.35)就是晶体倍频效应的相位匹配条件，即倍频光的折射率 $n(2\omega)$ 与基频光的折射率 $n(\omega)$ 相等，满足这一条件时，基频光沿途诱发出的倍频光，因具有相同相位而相互加强，此时，受到基频波激发的晶体，犹如一个同步振荡的偶极矩列阵，有效地辐射出倍频光.

若 $\Delta k \neq 0$，通常称为相位失配，则从晶体的不同部位辐射的倍频光可能产生相互抵消的作用，这样必然会影响到倍频光的强度.

(2) 倍频光的转换效率. 根据二阶非线性光学效应的电磁理论，可推导出倍频光强度 $I(2\omega)$ 与 Δk 间的相互关系为

$$I(2\omega) \propto \left(\frac{\sin l\Delta k/2}{\frac{1}{2}l\Delta k}\right)^2. \tag{1.36}$$

相应的倍频光转换效率 η 为

$$\eta = \frac{I(2\omega)}{I(\omega)} \propto I(\omega) \times \left(\frac{\sin \frac{1}{2}l\Delta k}{\frac{1}{2}l\Delta k}\right)^2, \tag{1.37}$$

式中，$\left(\frac{\sin \frac{1}{2}l\Delta k}{\frac{1}{2}l\Delta k}\right)^2$ 称为相位因子，l 为基频光在晶体中传播的长度.

当 $\Delta k=0$ 时，相位因子达到最大值，这时，倍频光的转换效率也达到最高值.

当 $\Delta k\neq 0$ 时，从相位因子中就可看出，倍频光强度随 l 的增加而忽强忽弱的变化. $\left(\sin \frac{1}{2}\Delta kl\right)^2$ 与 $\frac{1}{2}\Delta kl$ 的关系，如图 1.4 所示.

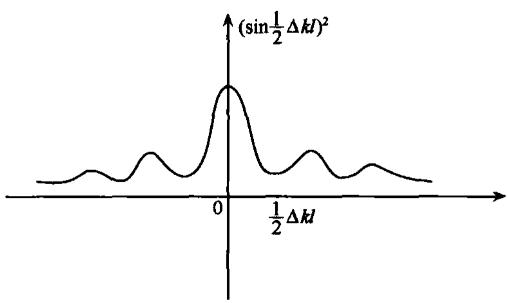


图 1.4 $\left(\sin \frac{1}{2}\Delta kl\right)^2$ 与 $\frac{1}{2}\Delta kl$ 关系的示意图.

从图 1.4 中可以看出，当 $\Delta k = 0$ 时，相位因子 $\left(\sin \frac{1}{2}\Delta kl \Big/ \frac{1}{2}\Delta kl\right)^2$ 达到最大值，这说明在基频光固定的前提下，当 $\Delta k=0$ 时，倍频光的转换效率达最高值.

由上述$\left(\sin\frac{1}{2}l\Delta k\right)^2$可见，当$l=l_c$或$l$为$l_c$的奇数倍时，倍频光强度就出现一次最大值；当$l$为$l_c$偶数倍时，倍频光强度就出现一次最小值.

根据式(1.34)和基频光和倍频光之间的动量关系$\Delta k=k_2-2k_1$，可得出

$$\Delta k=\frac{2\omega}{c}(n_2(2\omega)-n_1(\omega))=\frac{4\pi}{\lambda_0}(n_2(2\omega)-n_1(\omega)),\tag{1.38}$$

式中，λ_0为基频光在真空中的波长.

定义相干长度l_c为

$$l_c=\frac{\lambda_0}{4(n_2(2\omega)-n_1(\omega))}.\tag{1.39}$$

相干长度l_c在激光倍频技术中是一个相当重要的参数. 当基频光射入晶体后，使倍频光出现忽强忽弱的振荡行为. 这种振荡行为于1962年为Maker的实验所证实，后来发展成一种测定晶体的二阶非线性光学系数的有效方法，称为Maker条纹法.

(3) 实现相位匹配的途径. 欲想得到较强的倍频光输出，基频光与倍频光必须满足相位匹配条件. 但光波在正常色散范围内传播时，光波的频率越高，其折射率(n)也越大，$n_2(2\omega)>n_1(\omega)$，因此，光波在各向同性介质中传播时，原则上，无论如何，都不能满足相位匹配条件. 但对各向异性的晶体而言，由于存在着自然双折射，同一波法线方向上允许有两个不同折射率的光波传播. 如果基频光和倍频光中，一种光波的偏振态为常光(o光)，而另一种光波为非常光(e光)，那么，在晶体的正常色散范围内，就有可能利用晶体的双折射所引起的折射率不同，来抵消由于色散所引起的相位失配，这样就能够满足相位匹配条件. 通常，在激光技术中常用两种方法来实现相位匹配.

(i) 角度相位匹配. 角度相位匹配是控制激光束在晶体中某一特定方向(φ,θ)上传播，使在该方向上满足

$$n_2(2\omega)=n_1(\omega).\tag{1.40}$$

为了寻找该特定的方向，利用晶体的折射率曲面最为方便. 现以负单轴晶($n_o > n_e$)为例进行说明.

负单轴晶的折射率曲面是双层曲面，它是由一个球面和一个旋转椭球面套合而成，此两种曲面在 x_3 轴(光轴)方向上相切，其截面如图 1.5 所示. 由曲面中心(原点)向曲面上任一点相联的矢径，就是波矢的方向，矢径到双层曲面中球面的距离，就是 o 光的折射率，与双层曲面中的椭球面交点的长度，就是该方向上的 e 光折射率. 由于色散的缘故，基频光与倍频光的折射率曲面不同，因此，可把它们画成两组图形，图中实线表示基频光的折射率曲面；而虚线表示倍频光的折射率曲面. 这样，倍频光的 e 光折射率曲面与基频光的 o 光折射率曲面相交于 M 点. 显然，相交于 M 点的 o 光与 e 光的折射率相等，从而便满足了相位匹配条件，从曲面中心 O 点到 o 光与 e 光相交 M 点的矢径方向，就是相位匹配方向，称为 PM 方向. OM 与光轴(X_3)轴方向间的夹角 θ_m，称为相位匹配角. 以 OM 为母线绕光轴旋转 θ_m 一周所构成的锥面(顶角为 $2\theta_m$)，该锥面上任一母线方向，都能满足相位匹配条件，即

$$n_1^o = n_2^e(\theta_m). \tag{1.41a}$$

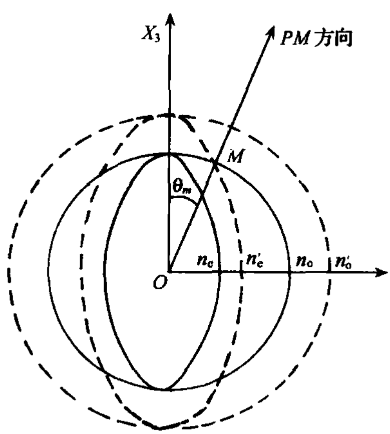


图 1.5 负单轴晶折射率曲面和相位匹配方向.

同理，利用正单轴晶($n_e > n_o$)的折射率曲面，可以得出正单轴晶的相位匹配条件

$$n_1^e(\theta_m) = n_2^o. \tag{1.41b}$$

从式(1.41a)和式(1.41b)中可看出，$n_2^e(\theta_m)$，$n_1^e(\theta_m)$分别为倍频 e 光和基频 e 光在 θ_m 角方向的折射率；n_1^o，n_2^o 分别为基频 o 光和倍频 o 光的折射率.

根据式(1.21)，上述(1.41a)，(1.41b)匹配方式显然是基频光中的 o 光与 o 光、或 e 光与 e 光自身相互作用而产生的 e 光与 o 光的倍频光. 基频光全是 o 光或全是 e 光，它的两个光频电场分量属于同一种偏振态类型，两者的振动方向相互平行，而输出的倍频 e 光或 o 光的光频电场分量必是另一种偏振类型. 对于负单轴晶而言，可表示为 o+o=e(ooe 型). 对于正单轴晶而言，可表示为 e+e=o(eeo 型). 上述这种的匹配方式，称为 I 类相位匹配，又称为平行式匹配.

由于在共波法线方向上允许有两个不同折射率的光波传播，根据式(1.21)基频光中 o 光与 e 光之间的相互作用，同样可以满足相位匹配条件，而产生倍频光. 负单轴晶可产生倍频 e 光，正单轴晶可产生倍频 o 光. 可以导出，这两类倍频光的相位匹配条件分别为

$$\text{负单轴晶} \qquad \frac{1}{2}[n_1^o + n_1^e(\theta_m)] = n_2^e(\theta_m), \tag{1.42a}$$

$$\text{正单轴晶} \qquad \frac{1}{2}[n_1^o + n_1^e(\theta_m)] = n_2^o. \tag{1.42b}$$

在这种情况下，基频光的两个光频电场分量，分别属于两种不同的偏振态，此两个电场分量的偏振方向彼此相互垂直，而输出的倍频光可以是 o 光，也可以是 e 光. 对于负单轴晶而言，可表示为 o+e=e(oee 型). 对于正单轴晶而言，可表示为 e+o=o(eoo 型). 这样的匹配方式，称为 Ⅱ 类相位匹配，又称为正交式匹配.

(a) 相位匹配角(θ_m)的计算. 对于负单轴晶($n_e < n_o$)而言，I 类相位匹配角$(\theta_m)_{\text{I}}^{-}$：根据相位匹配条件和任意方向上 e 光折射

率的表达式，不难求得相位匹配角(θ_m)的表达式. 如果单轴晶的主折射率 n_o 与 n_e 已知，则任意 θ 角方向上的 e 光折射率 $n^e(\theta)$ 的表达式为

$$n^e(\theta) = \frac{n^o n^e}{[(n^o)^2\sin^2\theta + (n^e)^2\cos^2\theta]^{\frac{1}{2}}}. \tag{1.43}$$

由负单轴晶的 I 类相位匹配条件，可得

$$n_1^o = n_2^e(\theta_m) = \frac{n_2^o n_2^e}{[(n_2^o)^2\sin^2\theta_m + (n_2^e)^2\cos^2\theta_m]^{\frac{1}{2}}}. \tag{1.44}$$

由于 n_1^o, n_2^o, n_2^e 能够预先测定，由式(1.44)可以计算出 θ_m 角的大小为

$$(\theta_m)_{\mathrm{I}^-} = \sin^{-1}\left[\left(\frac{n_2^e}{n_1^o}\right)^2 \cdot \frac{(n_2^o)^2 - (n_1^o)^2}{(n_2^o)^2 - (n_2^e)^2}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{1.45}$$

Ⅱ类相位匹配角$(\theta_m)_{\mathrm{I}^-}$的匹配条件为

$$n_2^e(\theta_m) = \frac{1}{2}[n_1^o + n_1^e(\theta_m)], \tag{1.46}$$

而

$$n_1^e(\theta_m) = \frac{n_1^o n_1^e}{[(n_1^o)^2\sin^2\theta_m + (n_1^e)^2\cos^2\theta_m]^{\frac{1}{2}}}, \tag{1.47a}$$

$$n_2^e(\theta_m) = \frac{n_2^o n_2^e}{[(n_2^o\sin\theta_m)^2 + (n_2^e\cos^2\theta_m)^2]^{\frac{1}{2}}}. \tag{1.47b}$$

将(1.47a)、(1.47b)两式代入相位匹配条件式(1.46)可求得

$$(\theta_m)_{\mathrm{I}^-} = \sin^{-1}\left\{\frac{(2n_2^o)^2/[n_1^e(\theta_m)_{\mathrm{I}^-} + n_1^o]^2 - 1}{(n_2^o/n_2^e)^2 - 1}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{1.48}$$

由该式很难计算出$(\theta_m)_{\mathrm{I}^-}$的解析表达式，因为等式右端还包含有 $n_1^e(\theta_m)_{\mathrm{I}^-}$项. 在实际工作中，常常将具体晶体的 $n_1^o, n_1^e, n_2^o, n_2^e$ 的测量结果代入式(1.48)，采用逐步逼近法进行计算.

对于正单轴晶($n_e > n_o$)而言，I 类相位匹配角$(\theta_m)_{i^+}$，也可用同样的方法得到如下的匹配条件：

$$n_1^e(\theta_m) = n_2^o = \frac{n_1^o n_1^e}{[(n_1^o\sin\theta_m)^2 + (n_1^e\cos\theta_m)^2]^{\frac{1}{2}}}, \tag{1.49}$$

从而可以得出

$$[\theta_m]_{\mathrm{I}^+} = \sin^{-1}\left\{\frac{(n_1^o/n_2^o)^2 - 1}{(n_1^o/n_1^e)^2 - 1}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{1.50}$$

对于 II 类相位匹配角$[\theta_m]_{\mathrm{II}^+}$，根据相位匹配条件

$$\frac{1}{2}[n_1^o + n_1^e(\theta_m)] = n_2^o,$$

可解得

$$[\theta_m]_{\mathrm{II}^+} = \sin^{-1}\left\{\frac{[n_1^o/(2n_2^o - n_1^o)]^2 - 1}{(n_1^o/n_1^e)^2 - 1}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{1.51}$$

上述所求得的各种匹配方式下的 θ_m 都是指在晶体内部光波波矢 k 与光轴的夹角，而不是基频光的入射角，即晶体入射表面的法线与光轴的夹角，如图 1.6 所示. 一般说来，只有双折射率比较大的而色散又比较小的晶体，才有可能实现相位匹配，特别是 II 类相位匹配. 负单轴晶体大多能满足相位匹配条件，而正单轴晶体一般由于折射率差不多足以抵消其色散差，致使基频光的折射率曲面全都落在倍频光的折射率曲面之内，没有交点，故一般不能实现相位匹配，如水晶、钽酸锂等晶体.

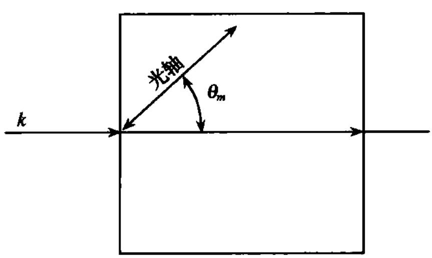


图 1.6　单轴晶相位匹配条件下的晶体取向.

(b) 最大允许失配角($\delta\theta$). 由于入射光有一定的发散角，或者由于实验条件的限制，使得入射光波相位匹配角的数值不能准确地等于 θ_m 值. 当偏离 θ_m 角度 $\Delta\theta$ 时，相应地将引起一定数量的波矢 Δk 变化，而且 Δk 随失配角 $\Delta\theta$ 线性增加，Δk 对角度的变化很灵敏. 当基频波与二次谐波之间的相位失配量 Δk 达到 $2\pi/l$(l 是

相互作用长度)时,二次谐波功率与 Δk 的关系曲线上出现第一个极小值. 由引起相位失配 $\Delta k = 2\pi/l$ 相对应的失配角 $\delta\theta$,称为最大允许失配角.

对于角度相位匹配,最大允许失配角 $\delta\theta$ 为

$$\delta\theta = \frac{\lambda}{l}[n_o(2\omega) - n_e(2\omega)]^{-1}\sin^{-1}2\theta_m, \tag{1.52}$$

式中 θ_m 是按理论计算出的相位匹配角,典型的最大允许失配角是 m rad(毫弧度)量级.

对于 90°相位匹配,最大允许失配角 $\delta\theta$ 由下式给出:

$$\delta\theta = \left\{\frac{\lambda}{2l[n_o(2\omega) - n_e(2\theta)]}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{1.53}$$

表 1.9 列出了常用的几种非线性光学晶体的 $\delta\theta$ 值.

表 1.9 常用的非线性光学晶体的 $\delta\theta$ 值

晶体	$\delta\theta \cdot l(\text{m rad}\cdot\text{m})\times10^{-2}$	δT[1] $\cdot\, l(℃\cdot\text{m})\times10^{-2}$
KH_2PO_4	1.0	3.5
KD_2PO_4	1.7	6.7
$NH_4H_2PO_4$	32.0	0.8
CsH_2AsO_4	70.0	5.8
CsD_2AsO_4	70.0	6.0
RbH_2AsO_4	40.0	3.3
$LiIO_3$	0.6	
$LiNbO_3$	50.0	0.6
$KTiOPO_4$	50.0	>50.0
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	50.0	0.6

1) δT 为允许失配温度.

(ii) 温度相位匹配. 对于某些非线性光学晶体,诸如铌酸锂(LN)、磷酸二氢钾(KDP)等晶体,它们的 e 光折射率(n_e)随温度的变化比 o 光的折射率(n_o)快得多,利用这一特性,在 $\theta_m = 90°$ 条件下,就有可能通过适当的调节温度来实现相位匹配. $\theta_m = 90°$ 的相位匹配有着特殊的优点. 这些优点是,一方面可以避免因 o 光与 e 光的离散角而影响到倍频光的转换效率;另一方面又可以使因光束发散度所引起的相位失配大为减小. 当 $\theta_m \neq 90°$ 时,则光束的

发散度 $\Delta\theta$ 将立即引起相位失配. 因此,通常把 $\theta_m=90°$ 的相位匹配称为非临界相位匹配;而把 $\theta_m\neq 90°$ 的相位匹配称为临界相位匹配. 不是所有的非线性光学晶体都有可能实现 90° 的相位匹配,只有属于 3,6,4,6mm,4mm,$\bar{4}$2m,$\bar{4}$,3m 等晶类晶体才有可能实现 90° 相位匹配.

(a) 90° 相位匹配晶体的匹配温度. 几种常用的可达到 90° 相位匹配晶体的相位匹配温度列入表 1.10.

表 1.10 晶体的相位匹配温度

晶 体	基频光波长 /μm	相位匹配温度 /℃	容许偏差/℃·m ×10⁻²
KH_2PO_4	1.06	23	3.5
	0.5145	−13.7	3.5
KD_2PO_4	1.06	20	6.7
	0.6943	25	6.7
	0.532	40.5	6.7
$NH_4H_2PO_4$	1.06	23	0.8
	0.6943	23	0.8
	0.532	50	0.8
CsD_2AsO_4	1.06	−100	6.0
$LiIO_3$	0.6943	23	
$LiNbO_3$	1.064	−8—165	
	1.15	169—281	
$KTiOPO_4$	1.06	23	<50.0
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	1.06	−100	0.6

(b) 90° 相位匹配最大允许失配温度. 采用 90° 相位匹配时,需要将晶体置放在一个精确而稳定的温度环境中,温度发生变化将引起相位失配. 在二次谐波功率与晶体温度变化曲线上,极大的谐波功率与第一个极小值之间相当的温度差定义为最大允许失配温度 δT. 对于负单轴晶而言,I 类相位匹配,有

$$\delta T \doteq \left(\frac{\pi c}{l\omega}\right)\left|\frac{\partial}{\partial T}[n_o(\omega)-n_e(2\omega,\theta_m)]\right|^{-1}, \qquad (1.54)$$

式中,c 为光速,l 为晶体通光长度.

对于 II 类相位匹配,有

$$\delta T \doteq \left(\frac{2\pi c}{l\omega}\right) \left| \frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) + n_o(\omega) - n_e(2\omega,\theta_m)] \right|^{-1}, \tag{1.55}$$

对于正单轴晶而言，Ⅰ类相位匹配，有

$$\delta T \doteq \left(\frac{\pi c}{l\omega}\right) \left| \frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) - n_o(2\omega)] \right|^{-1}, \tag{1.56}$$

对于Ⅱ类相位匹配，有

$$\delta T \doteq \left(\frac{2\pi c}{l\omega}\right) \left| \frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) + n_o(\omega) - n_o(2\omega)] \right|^{-1}. \tag{1.57}$$

最大允许失配温度通常以特征量 $\delta T \cdot l$ 表示.

(4) 单轴晶有效倍频系数(χ_{eff}). 倍频光的强度不仅取决于 χ_{in} 的大小，而且还与光波波矢 k 与光轴间夹角 θ 有关，当 $\theta=\theta_m$ 时，可以得到稳定而有效的倍频光输出. 但在相位匹配条件下，方位角 φ 仍可影响倍频光的强度.

下面具体地求解单轴晶有效倍频系数的一般表达式.

设坐标系的 x_3 轴与光轴相重合，x_1，x_2 坐标轴在 x_3 轴的垂直平面内，基频光的波矢 k 的相位匹配方向 PM 与光轴 x_3 间的夹角为 θ，φ 角为匹配方向在 x_1，x_2 平面内的投影与 x_1 轴间的夹角，即方位角，如图 1.7 所示.

对于基频 o 光的电场矢量 $E^o(\omega)$是在 x_1，x_2 平面内，且垂直于 x_3 轴和相位匹配方向 PM 所决定的平面；而基频 e 光的电场矢量 $E^e(\omega)$是在 x_3 轴和 PM 方向所决定的平面内，且垂直于 PM 所在的平面内.

o 光的电场分量为

$$\begin{aligned} E_1^o(\omega) &= \sin\varphi E^o(\omega), \\ E_2^o(\omega) &= -\cos\varphi E^o(\omega), \\ E_3^o(\omega) &= 0. \end{aligned} \tag{1.58}$$

式(1.58)改写成矩阵形式为

$$E_j^o(\omega) = a_j E^o(\omega), \tag{1.59}$$

式中

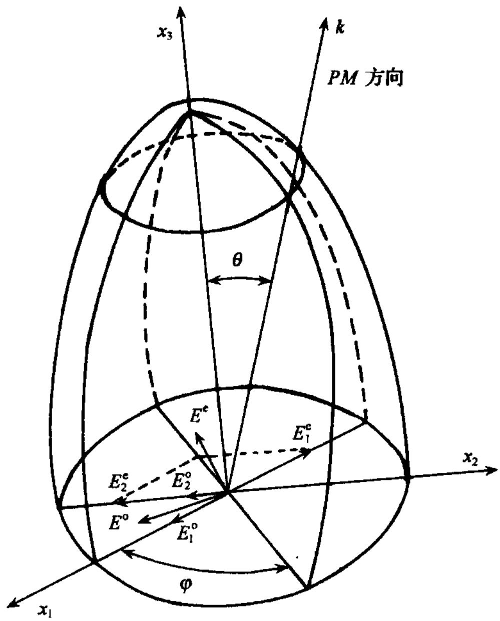


图 1.7 基频光的光频电场分解.

$$a_j = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ -\cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad j = 1,2,3.$$

e 光的电场分量为

$$\begin{aligned} E_1^e(\omega) &= -\cos\theta\cos\varphi E^e(\omega), \\ E_2^e(\omega) &= -\cos\theta\sin\varphi E^e(\omega), \\ E_3^e(\omega) &= \sin\theta E^e(\omega). \end{aligned} \tag{1.60}$$

式(1.60)改写成矩阵形式为

$$E_j^e(\omega) = b_j E^e(\omega), \tag{1.61}$$

式中

$$b_j = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos\theta\cos\varphi \\ -\cos\theta\sin\varphi \\ \sin\theta \end{pmatrix}.$$

光波在相位匹配的条件下，倍频光波矢与基频光波矢具有相同的方向，因此，倍频光电极化强度 $P_{2\omega}^{e}$分别在 $E^{o}(\omega)$和 $E^{e}(\omega)$相同的方向上.

对单轴晶的两类相位匹配而言，可写出各自的二阶电极化强度各分量的表达式. 对于正单轴晶 I 类相位匹配(e+e=o)来说，式(1.22)可改写为

$$\begin{aligned} P_i^{o}(2\omega) &= \chi_{in}^{(2)} E_j^{e}(\omega) E_k^{e}(\omega) \\ &= \chi_{in}^{(2)} b_j b_k E^{e}(\omega) E^{e}(\omega), \end{aligned} \tag{1.62}$$

式中

$$(b_j b_k) = \begin{pmatrix} b_1 b_1 \\ b_2 b_2 \\ b_3 b_3 \\ 2b_2 b_3 \\ 2b_3 b_1 \\ 2b_1 b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2\theta\cos^2\varphi \\ \cos^2\theta\sin^2\varphi \\ \sin^2\theta \\ -\sin2\theta\sin\varphi \\ -\sin2\theta\cos\varphi \\ \cos^2\theta\sin^2\varphi \end{pmatrix}$$

对于正单轴晶 Ⅱ 类相位匹配(o+e=o;e+o=o)来说，式(1.22)可改写为

$$\begin{aligned} P_i^{o}(2\omega) &= \chi_{in}^{(2)} E_j^{o}(\omega) E_k^{e}(\omega) \\ &= \chi_{in}^{(2)} b_j a_k E^{o}(\omega) E^{e}(\omega), \end{aligned} \tag{1.63}$$

式中

$$(b_j a_k) = (a_j b_k) = \begin{pmatrix} a_1 b_1 \\ a_2 b_2 \\ a_3 b_3 \\ a_2 b_3 + b_2 a_3 \\ a_3 b_1 + b_3 a_1 \\ a_1 b_2 + b_1 a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\cos\theta\sin2\varphi \\ \frac{1}{2}\cos\theta\sin2\varphi \\ 0 \\ -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta\cos\varphi \end{pmatrix}.$$

对于负单轴晶 I 类相位匹配(o+o=e)来说,式(1.22)可改写为

$$P_i^e(2\omega) = \chi_{in}^{(2)} E_j^o(\omega) E_k^o(\omega) = \chi_{in}^{(2)} a_j a_k E^o(\omega) E^o(\omega), \tag{1.64}$$

式中

$$(a_j a_k) = \begin{pmatrix} a_1 a_1 \\ a_2 a_2 \\ a_3 a_3 \\ 2a_2 a_3 \\ 2a_3 a_1 \\ 2a_1 a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin^2\varphi \\ \cos^2\varphi \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\sin 2\varphi \end{pmatrix}.$$

对于负单轴晶 II 类相位匹配(o+e=e;e+o=e),式(1.22)可改写为

$$P_i^e(2\omega) = \chi_{in}^{(2)} a_j b_k E^o(\omega) E^e(\omega), \tag{1.65}$$

式中

$$a_j b_k = b_j a_k.$$

考虑到倍频光电极化强度振幅 $P(2\omega)$ 是其各分量值的合成结果

$$P^o(2\omega) = (a_i) P_i^o(2\omega), \tag{1.66}$$

$$P^e(2\omega) = (b_i) P_i^e(2\omega), \tag{1.67}$$

将式(1.62)和式(1.63)分别代入式(1.66),将式(1.64)和式(1.65)分别代入式(1.67)便可得出单轴晶中沿相位匹配方向传播的倍频光电极化强度的一般表达式.

对于正单轴晶 I 类相位匹配

$$P_{ee}^o(2\omega) = \chi_{in} a_i b_j b_k E^e(\omega) E^e(\omega) = F_1(\theta, \varphi, \chi_{in}) E^e(\omega) E^e(\omega). \tag{1.68}$$

对于正单轴晶 II 类相位匹配

$$P_{eo}^o(2\omega) = \chi_{in} a_i a_j b_k E^e(\omega) E^o(\omega) = F_2(\theta, \varphi, \chi_{in}) E^e(\omega) E^o(\omega). \tag{1.69}$$

对于负单轴晶 I 类相位匹配

$$P_{oo}^e(2\omega) = \chi_{in} b_i a_j a_k E^o(\omega) E^o(\omega)$$

$$=F_2(\theta,\varphi,\chi_{in})E^o(\omega)E^o(\omega). \tag{1.70}$$

对于负单轴晶Ⅱ类相位匹配(e+o=e;o+e=e)

$$P^e_{oe}(2\omega)=\chi_{in}b_ia_jb_kE^o(\omega)E^e(\omega)$$

$$=F_1(\theta,\varphi,\chi_{in})E^o(\omega)E^e(\omega). \tag{1.71}$$

表 1.11　13 种单轴晶类的 F 函数形式

晶类 ＼ 相位匹配类型 ＼ χ_{eff}	$\chi_{eff}=F_1(\theta,\varphi,\chi_{in})$	$\chi_{eff}=F_2(\theta,\varphi,\chi_{in})$
	正(Ⅰ),负(Ⅱ)	负(Ⅰ),正(Ⅱ)
$4,4mm$	0	$\chi_{15}\sin\theta$
$6,6mm$	0	$\chi_{15}\sin\theta$
422	0	0
622	0	0
3	$\cos^2\theta(\chi_{11}\sin3\varphi+\chi_{22}\cos3\varphi)$	$\chi_{15}\sin\theta+\cos\theta(\chi_{11}\cos3\varphi-\chi_{22}\sin3\varphi)$
32	$\chi_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi$	$\chi_{11}\cos\theta\cos3\varphi$
$3m$	$\chi_{22}\cos^2\theta\cos3\varphi$	$\chi_{15}\sin\theta-\chi_{22}\cos\theta\sin3\varphi$
$\bar{4}$	$\sin2\theta(\chi_{14}\cos2\varphi-\chi_{15}\sin2\varphi)$	$-\sin\theta(\chi_{14}\sin2\varphi+\chi_{15}\cos2\varphi)$
$\bar{4}2m$	$\chi_{14}\sin^2\theta\cos2\varphi$	$-\chi_{14}\sin\theta\sin2\varphi$
$\bar{6}$	$\cos^2\theta(\chi_{11}\sin3\varphi+\chi_{22}\cos3\varphi)$	$\cos\theta(\chi_{11}\cos3\varphi-\chi_{22}\sin3\varphi)$
$\bar{6}m2$	$\chi_{22}\cos^2\theta\cos3\varphi$	$-\chi_{22}\cos\theta\sin3\varphi$

属于同一晶类晶体,非线性光学系数矩阵形式(χ_{in})是相同的,而 $a_ib_jb_k$ 和 $b_ia_jb_k$ 的矩阵形式也是完全相同的,因此,(1.68),(1.71)两式右边的系数可用 $F_1(\theta,\varphi,\chi_{in})$函数表示.同理,(1.69),(1.70)两式右边的系数可用 $F_2(\theta,\varphi,\chi_{in})$函数表示.

反映倍频光电极化强度与基频光电场强度关系的 $F(\theta,\varphi,\chi_{in})$函数,这种函数值称为有效非线性系数或称为有效倍频系数,它集中反映了 χ_{in},θ,φ 三者对倍频光电极化强度的影响.

13 种单轴晶类的有效倍频系数 $\chi_{eff}=F(\theta,\varphi,\chi_{in})$的表达式列在表 1.11 中.从表 1.11 中可看出,422,622 两种晶类的有效倍频系数(χ_{eff})全部为零,因此,这两种晶类晶体不会产生倍频效应.

2. 双轴晶的相位匹配[18~22]

双轴晶具有 3 个互不相等的主折射率,它的折射率曲面是一

个复杂的双层曲面，因此，双轴晶的相位匹配面比较复杂，它是一个由角 θ 和 φ 共同决定的曲面，在数学上无法用一种简单的解析式表示，该曲面一般用函数 $f_m(\theta,\varphi)=0$ 表示.

双轴晶的倍频相位匹配类型同单轴晶一样，根据相互作用的基频光偏振方向可分为Ⅰ类和Ⅱ类.如果基频光都是慢光，偏振方向相互平行，则称为Ⅰ类相位匹配.如果基频光是由快、慢两种光组成，偏振方向相互垂直，称为Ⅱ类相位匹配.求Ⅰ类相位匹配曲线可归结为求基频光慢光和倍频光快光折射率曲面的空间交线，如图1.8中Ⅰ所示.求Ⅱ类相位匹配曲线可归结为求基频光折射率曲面的内层和外层的平均曲面与倍频光快光折射率曲面的空间交线，如图1.8中Ⅱ所示.图中实线表示倍频光折射率曲面，虚线表示基频光折射率曲面.右上角的附图表示相位匹配面的投影图(即子午面投影图).实线为第Ⅰ类相位匹配的轨迹，虚线为第Ⅱ类

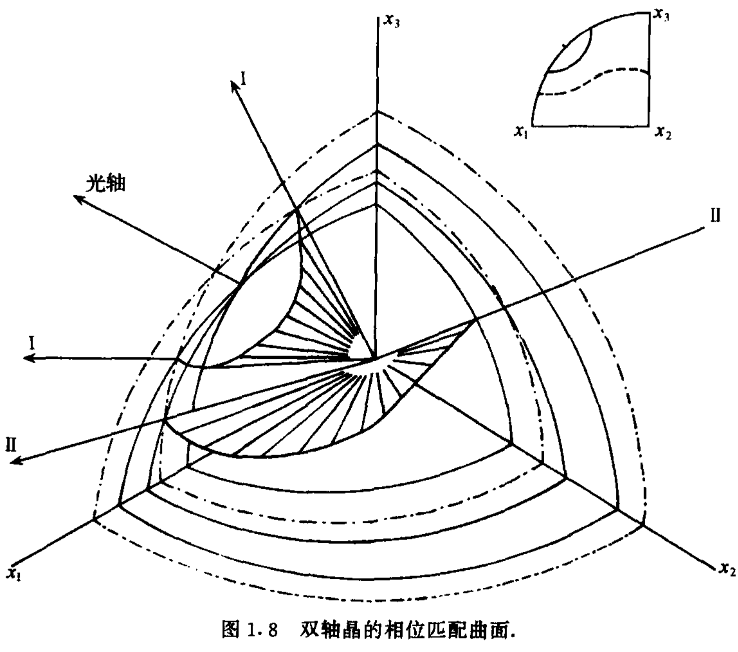


图1.8 双轴晶的相位匹配曲面.

图中：Ⅰ表示第一类相位匹配的方向；Ⅱ表示第二类相位匹配的方向.

相位匹配的轨迹.

双轴晶的 3 个主折射率分别用 n_1,n_2,n_3 表示，也可用 n_x,n_y,n_z 表示，并且约定：$n_1<n_2<n_3$ 即 $n_x<n_y<n_z$. 双轴晶中沿共波法线波矢方向 $\boldsymbol{k}$(其方向余弦为 $\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta$)的基频光两折射率和倍频光两折射率可分别根据以下两式求出：

$$\frac{\sin^2\theta\cos^2\varphi}{n_\omega^{-2}-n_{\omega_1}^{-2}}+\frac{\sin^2\theta\sin^2\varphi}{n_\omega^{-2}-n_{\omega_2}^{-2}}+\frac{\cos^2\theta}{n_\omega^{-2}-n_{\omega_3}^{-2}}=0, \tag{1.72}$$

$$\frac{\sin^2\theta\cos^2\varphi}{n_{2\omega}^{-2}-n_{2\omega_1}^{-2}}+\frac{\sin^2\theta\sin^2\varphi}{n_{2\omega}^{-2}-n_{2\omega_2}^{-2}}+\frac{\cos^2\theta}{n_{2\omega}^{-2}-n_{2\omega_3}^{-2}}=0, \tag{1.73}$$

式中 θ 角为波矢 $\boldsymbol{k}$ 与 $x_3(z)$轴方向夹角，φ 角为波矢 $\boldsymbol{k}$ 方向在 x_1x_2 (xy)平面内的方位角[与 $x_1(x)$轴夹角]. 如果设两束基频光的折射率分别为 n'_ω,n''_ω；而两束倍频光的折射率分别为 $n'_{2\omega},n''_{2\omega}$，Ⅰ类相位匹配条件为

$$\begin{aligned} n'_{2\omega}&=n''_\omega \\ n''_{2\omega}&=n'_\omega \end{aligned} \qquad (\text{平行式}). \tag{1.74}$$

Ⅱ类相位匹配条件为

$$n'_{2\omega}=\frac{1}{2}(n'_\omega+n''_\omega)$$

$$n''_{2\omega}=\frac{1}{2}(n''_\omega+n'_\omega) \qquad (\text{正交式}). \tag{1.75}$$

式(1.72)中 $n_{\omega_1},n_{\omega_2},n_{\omega_3}$是基频光主折射率. 式(1.73)中 $n_{2\omega_1},n_{2\omega_2},n_{2\omega_3}$是倍频光主折射率，$n'_\omega,n''_\omega$ 分别是由式(1.72)所解出的较大和较小的两个实根，$n'_{2\omega},n''_{2\omega}$是由式(1.73)所解出的较大和较小的两个实根. 一般将基频光和倍频光的三个主折射率的具体测量值代入，然后用计算机计算出满足式(1.74)或式(1.75)的相位匹配曲面 $f_m(\theta,\varphi)=0$，即为Ⅰ类、Ⅱ类相位匹配曲线. 1967 年 Hobden 证明，在正常的色散条件下，双轴晶体仅有 13 种不同的相位匹配曲面图形，它们的相位匹配曲面的轨迹如图 1.9 所示. 图中实线表示Ⅰ类相位匹配，虚线表示Ⅱ类相位匹配.

表 1.12 中列出了这 13 种相位匹配曲面对应的折射率条件.

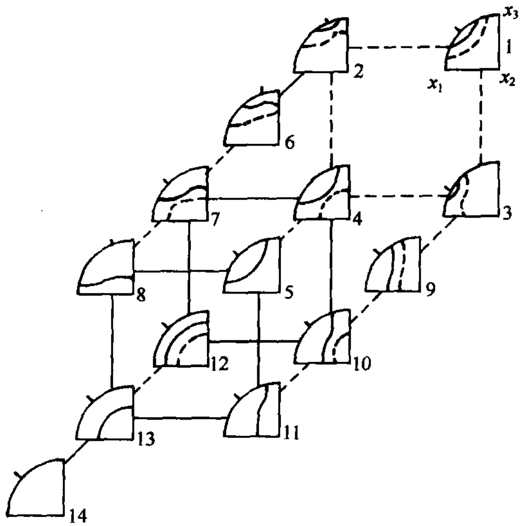


图 1.9 双轴晶相位匹配曲面的 13 种不同轨迹图.

表 1.12 13 种相位匹配曲面对应的折射率条件

对应号数	主折射率的相互关系	主折射率的大小顺序
1	$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$;$n_{2\omega_2}<\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	
2	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$;$n_{2\omega_2}<\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	$n_{2\omega_3}>n_{\omega_3}>n_{2\omega_2}>n_{\omega_2}$
3	$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$;$n_{2\omega_2}>\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	$>n_{2\omega_1}>n_{\omega_1}$
4	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$;$n_{2\omega_2}>\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	
5	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$	
6	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$;$n_{2\omega_2}<\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	
7	$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$;$n_{2\omega_2}>\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	$n_{2\omega_3}>n_{\omega_3}>n_{2\omega_2}>n_{2\omega_1}$
8	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$;$n_{2\omega_2}>\frac{1}{2}(n_{\omega_2}+n_{\omega_3})$	$>n_{\omega_2}>n_{\omega_1}$
9	$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$	

续表

对应号数	主折射率的相互关系	主折射率的大小顺序
10	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_2})$；$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$	$n_{2\omega_3}>n_{2\omega_2}>n_{\omega_3}>n_{\omega_2}$
11	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$	$>n_{2\omega_1}>n_{\omega_1}$
12	$n_{2\omega_1}<\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$	$n_{2\omega_3}>n_{2\omega_2}>n_{\omega_3}>n_{2\omega_1}$
13	$n_{2\omega_1}>\frac{1}{2}(n_{\omega_1}+n_{\omega_3})$	$>n_{\omega_2}>n_{\omega_1}$
14		$n_{2\omega_3}>n_{2\omega_2}>n_{2\omega_1}$ $>n_{\omega_3}>n_{\omega_2}>n_{\omega_1}$

表 1.12 中 14 号所对应的折射率条件，不能实现任何方位的相位匹配.

在测定双轴晶的主折射率之后，根据表 1.11 和图 1.9 便可了解到该晶体的相位匹配情况.

双轴晶相位匹配角计算. 由于双轴晶的相位匹配面比较复杂，因此，在寻求双轴晶的相位匹配角时，往往作出一些简化，把双轴晶近似的作为单轴晶来处理. 为此，把光波仅限于在晶体的 3 个主截面(xz，xy，yz)内传播，这样便可求得双轴晶相应的相位匹配角. 在这些主截面中，两个正交偏振光波传播方向的折射率相互关系可用一个椭圆和一个圆的组合来表示，如图 1.10 所示.

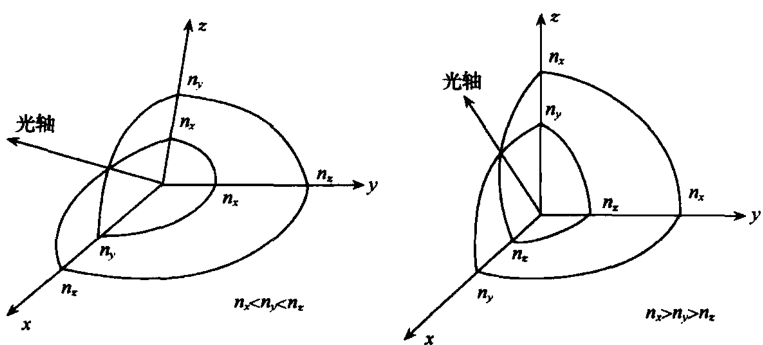


图 1.10 双轴晶折射率的示性线.

为了使椭圆与圆的交点给出的光轴方向总是在 xz 主截面上，双轴晶的物理轴(x,y,z)应对应于晶体学轴(a,b,c). 现考虑两种可能的情况：

(1) 当双轴晶的主折射率 $n_x<n_y<n_z$ 时，[图 1.10(a)]，光轴与 z 轴间的夹角(V_z)可由下式给出：

$$\sin V_z = \frac{n_z}{n_y}\left(\frac{n_y^2-n_x^2}{n_z^2-n_x^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.76}$$

在 xy 平面内，偏振方向垂直于此平面的光波折射率等于 n_z 常数；偏振方向在此平面内的光波折射率随着 φ 角由 0°到 90°的变化，而由 n_y 变化到 n_x，因此，具有 $n_x<n_y<n_z$ 的双轴晶 xy 平面内类似于具有：$n_o=n_z$ 和

$$n^e(\varphi) = n_y\left(\frac{1+\tan^2\varphi}{1+(n_y/n_x)^2\tan^2\varphi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.77}$$

的负单轴晶.

在 yz 平面内，偏振方向垂直于此平面的光波折射率等于 n_x 常数；偏振方向在此平面内的光波折射率随着 θ 角由 0°到 90°的变化，而折射率由 n_y 变化到 n_z，因此，具有 $n_x<n_y<n_z$ 的双轴晶在 yz 平面内类似于具有 $n_o=n_x$ 和

$$n^e(\theta) = n_y\left(\frac{1+\tan^2\theta}{1+(n_y/n_z)^2\tan^2\theta}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.78}$$

的正单轴晶.

在 xz 平面内，当 $\theta>V_z$ 时，具有 $n_x<n_y<n_z$ 的双轴晶类似于正单轴晶；当 $\theta<V_z$ 时，类似于负单轴晶.

(2) 具有 $n_x>n_y>n_z$ 的双轴晶，可用上述类似方法处理[图 1.10(b)]，在此，光轴和 z 轴间的夹角(V_z)可由下式：

$$\cos V_z = \frac{n_x}{n_y}\left(\frac{n_y^2-n_z^2}{n_x^2-n_z^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.79}$$

给出.

如果两光轴间锐角等分线与 n_{max}相一致，这样的双轴晶为正光性双轴晶；如果锐角等分线与 n_{min}相一致，则这样的双轴晶为负

光性双轴晶.

根据光波在双轴晶主截面内相互作用并共线传播的条件,表 1.13 列出了计算相位匹配角(θ_m)或 φ_m 的公式,并在所有情况下,波长 $\lambda_1>\lambda_2>\lambda_3$.

表 1.13 相位匹配角(θ_m)或(φ_m)的计算[19,21]

当 $n_x<n_y<n_z$ 时

主截面	光波相互作用类型	公 式	符 号
xy	ooe	$\tan^2\varphi=\frac{1-U}{W-1}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;$ $A=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};F=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3}$
	eoe	$\tan^2\varphi=\frac{1-U}{W-R}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;R=\left(\frac{A+B}{D+B}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};F=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3}$
	oee	$\tan^2\varphi=\frac{1-U}{W-Q}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;Q=\left(\frac{A+B}{A+E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};E=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};F=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3}$
yz	eeo	$\tan^2\theta=\frac{1-U}{U-S}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;S=\left(\frac{A+B}{D+E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};E=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	oeo	$\tan^2\theta=\frac{1-V}{V-Y}$	$V=\left(\frac{B}{C-A}\right)^2;Y=\left(\frac{B}{E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};E=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	eoo	$\tan^2\theta=\frac{1-T}{T-Z}$	$T=\left(\frac{A}{C-B}\right)^2;Z=\left(\frac{A}{D}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1}$

续表

主截面	光波相互作用类型	公　式	符　　号
xz $\theta<V_z$	ooe	$\tan^2\theta=\dfrac{1-U}{W-1}$	$U=\left(\dfrac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\dfrac{A+B}{F}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{x_3}}{\lambda_3};F=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	eoe	$\tan^2\theta\cong\dfrac{1-U}{W-R}$	$U=\left(\dfrac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\dfrac{A+B}{F}\right)^2;R=\left(\dfrac{A+B}{D+B}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{x_3}}{\lambda_3};D=\dfrac{n_{z_1}}{\lambda_1};F=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	oee	$\tan^2\theta\cong\dfrac{1-U}{W-Q}$	$U=\left(\dfrac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\dfrac{A+B}{F}\right)^2;Q=\left(\dfrac{A+B}{A+E}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{x_3}}{\lambda_3};E=\dfrac{n_{z_2}}{\lambda_2};F=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
xz $\theta>V_z$	eeo	$\tan^2\theta\cong\dfrac{1-U}{U-S}$	$U=\left(\dfrac{A+B}{C}\right)^2;S=\left(\dfrac{A+B}{D+E}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\dfrac{n_{z_1}}{\lambda_1};E=\dfrac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	oeo	$\tan^2\theta=\dfrac{1-V}{V-Y}$	$V=\left(\dfrac{B}{C-A}\right)^2;Y=\left(\dfrac{B}{E}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{y_3}}{\lambda_3};E=\dfrac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	eoo	$\tan^2\theta=\dfrac{1-T}{T-Z}$	$T=\left(\dfrac{A}{C-B}\right)^2;Z=\left(\dfrac{A}{D}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\dfrac{n_{z_1}}{\lambda_1}$
xy	eeo	$\tan^2\varphi\cong\dfrac{1-U}{U-S}$	$U=\left(\dfrac{A+B}{C}\right)^2;S=\left(\dfrac{A+B}{D+E}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3};D=\dfrac{n_{x_1}}{\lambda_1};E=\dfrac{n_{x_2}}{\lambda_2}$
	oeo	$\tan^2\varphi=\dfrac{1-V}{V-Y}$	$V=\left(\dfrac{B}{C-A}\right)^2;Y=\left(\dfrac{B}{E}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{z_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3};E=\dfrac{n_{x_2}}{\lambda_2}$
	eoo	$\tan^2\varphi=\dfrac{1-T}{T-Z}$	$T=\left(\dfrac{A}{C-B}\right)^2;Z=\left(\dfrac{A}{D}\right)^2;$ $A=\dfrac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\dfrac{n_{z_2}}{\lambda_2};C=\dfrac{n_{z_3}}{\lambda_3};D=\dfrac{n_{x_1}}{\lambda_1}$

当 $n_x>n_y>n_z$　　　　　　　　　　　　　　　　续表

主截面	光波相互作用类型	公　式	符　　号
yz	ooe	$\tan^2\theta=\frac{1-U}{W-1}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	eoe	$\tan^2\theta\cong\frac{1-U}{W-R}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;R=\left(\frac{A+B}{D+B}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	oee	$\tan^2\theta=\frac{1-U}{W-Q}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;Q=\left(\frac{A+B}{A+E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};E=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
xz $\theta<V_z$	eeo	$\tan^2\theta=\frac{1-U}{U-S}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;S=\left(\frac{A+B}{D+E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};E=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	oeo	$\tan^2\theta=\frac{1-V}{V-Y}$	$V=\left(\frac{B}{C-A}\right)^2;Y=\left(\frac{B}{E}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};E=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2}$
	eoo	$\tan^2\theta=\frac{1-T}{T-Z}$	$T=\left(\frac{A}{C-B}\right)^2;Z=\left(\frac{A}{D}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{y_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1}$
xz $\theta>V_z$	ooe	$\tan^2\theta=\frac{1-U}{W-1}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	eoe	$\tan^2\theta\cong\frac{1-U}{W-R}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;R=\left(\frac{A+B}{D+B}\right)^2;$ $A=\frac{n_{x_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{y_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};D=\frac{n_{z_1}}{\lambda_1};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$
	oee	$\tan^2\theta\cong\frac{1-U}{W-Q}$	$U=\left(\frac{A+B}{C}\right)^2;W=\left(\frac{A+B}{F}\right)^2;Q=\left(\frac{A+B}{A+E}\right);$ $A=\frac{n_{y_1}}{\lambda_1};B=\frac{n_{x_2}}{\lambda_2};C=\frac{n_{x_3}}{\lambda_3};E=\frac{n_{z_2}}{\lambda_2};F=\frac{n_{z_3}}{\lambda_3}$

1) $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ 分别为在主截面内共线传播的 3 个光波的波长. n_{x_i},n_{y_i},n_{z_i}分别为 λ_i 在 x,y,z 轴上的主折射率($i=1,2,3$).

3. 相位匹配技术的新发展

(1) 准相位匹配(QPM). 准相位匹配是在介电体超晶格中实现的,所谓介电体超晶格是指在介电晶体中引入可与光波或声波波长相比拟的周期性结构,这种人工调制的晶体,称为光学超晶格、声学超晶格或称为微米(μm)超晶格. 通常可用超晶格倒格矢来描述超晶格,其方向垂直于多片畴,其大小为 $G_n=\dfrac{2\pi\cdot n}{(a+b)}$, a, b 分别为正、负畴的厚度, n 为整数. $G=2\pi/(a+b)$ 为初基倒格矢. 通过人工调制超晶格的倒格矢,即调制超晶格的周期,就可以弥补由于晶体折射率色散而产生的波矢失配,这就是准相位匹配.

实现晶体准相位匹配有多种方法,诸如:晶体生长条纹法、电子束扫描法、质子交换法、周期极化法等. 利用周期极化法来实现准相位匹配是一种有效而简便的方法. 周期极化晶体准相位匹配原理如图 1.11 所示. 图中 ↑ 方向为晶体铁电畴自发极化方向,相邻两两薄片铁电畴的自发极化矢量反向,等于 xyz 坐标轴系统 x 轴旋转了 180°,因而与奇数阶张量相联系的铁电畴的物理性质,诸如晶体的倍频系数、线性电光系数等,都是同值,而符号由"+"变为"−",因此此类单晶体的物理性质不再是常数,而是空间坐标的周期性函数.

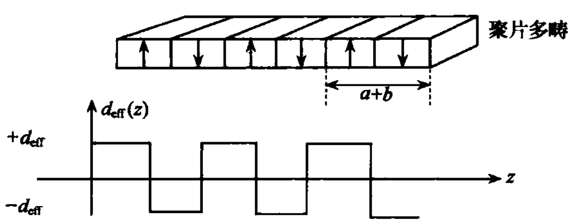


图 1.11 周期极化晶体准相位匹配原理示意图.
图中: d_{eff}: 晶体的有效非线性光学系数.

利用周期极化晶体实现准相位匹配,拓宽了非线性光学晶体的应用范围,有效地提高非线性光学转换效率,增加了调谐方式,使宽波段激光的输出成为可能等. 利用 QPM 技术,可人为设计周

期结构来实现更为灵活的晶体结构,使那些在通常条件下无法实现相位匹配的晶体,得以实现频率变换.

周期极化晶体已在 $LiNbO_3$,$LiTaO_3$,$KTiOPO_4$ 等晶体得以实现,这些晶体在周期极化后即变成 PPLN,PPLT,PPKTP 晶体等,并已用于准相位匹配谐波器件中.

(2) 非共线相位匹配(noncollinear PM). 简称 NCPM. 所谓 NCPM 意即在二次谐波发生(SHG)过程中,基频光(ω)与倍频光(2ω)的传播不在同一方向线上,而实现了光波的相位匹配。一般地来讲,非线性光学晶体的 NCPM 的转换效率比共线相位匹配(colltinear PM)的转换效率低得多,但 NCPM 在某些特殊应用方面有优越性. 诸如:对脉冲堆垛压缩技术能够改进激光链的性能。对超短脉冲测量技术能够精密地确定窄脉冲的宽度,而且无背景(噪声)的干扰等。

现对 NCPM 的应用已进行了多方面的实验与理论研究. 诸如:采用偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)的非共线参量放大(NOPA)的二次谐波发生(SHG)或和频发生(SFG)等。BiB_3O_6 晶体的非共线 SHG 转换效率高达 49.2%,大有希望成为实际应用的非共线 PM 材料。

1.3.4 光混频与光参量振荡[7,25,22]

1. 光混频 光混频包括和频和差频两种效应. 当角频率分别为 ω_1 和 ω_2 的两束光波在非线性光学介质内发生耦合作用时,将产生角频率为 $\omega_3=\omega_1\pm\omega_2$ 的极化波,并辐射出相应频率的第三种光波,这一过程称为三波混频.

光混频和倍频一样,也是二阶非线性光学效应,一般可用二阶电极化强度分量 $P_i^{(2)}$ 表示

$$P_i^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = P_i^{(2)}(\omega_3) = \chi_{ijk}(\omega_3;\omega_1,\omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2), \tag{1.80}$$

式中,χ_{ijk}为二阶非线性极化系数;$E_j(\omega_1)$,$E_k(\omega_2)$分别为入射光的光频电场分量. 式(1.80)与式(1.21)的形式完全相同.

当 $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ 时，将产生和频，又称频率上转换. 通过和频可以将不可见的红外光转换为可见光，甚至可到紫外光.

当 $\omega_3=\omega_1-\omega_2$ 时，将产生差频，又称频率下转换. 通过差频可望获得远红外以至亚毫米波段的激光.

混频过程的有效转换，必须要满足光量子系统的能量守恒和动量守恒关系.

能量守恒关系可概括为

$$\omega_1+\omega_2=\omega_3.$$

由动量守恒，得

$$\Delta k=k_1+k_2-k_3=0.$$

由波矢 $k_i=\frac{n_i}{c}\omega_i\cdot K$（$K$ 为单位波矢，$i=1,2,3$，n_i 为折射率）和

$$k_1+k_2=k_3,$$

可得

$$\frac{\omega_1}{\omega_1+\omega_2}n_1(\omega_1)+\frac{\omega_2}{\omega_1+\omega_2}n_2(\omega_2)=n_3(\omega_3). \tag{1.81}$$

式(1.81)为三波混频的相位匹配条件，只有满足此相位匹配条件，才能使频率上转换有效地得到最大的输出功率.

单轴晶的相位匹配角 θ_m 可由相位匹配条件与相位匹配方式求出. 例如，对于负单轴晶的第 I 类匹配方式，根据式(1.81)和式(1.44)可得

$$\begin{aligned}&\frac{\omega_1}{\omega_3}n^{\mathrm{o}}(\omega_1)+\frac{\omega_2}{\omega_3}n^{\mathrm{o}}(\omega_2)=n^{\mathrm{e}}(\omega_3,\theta_m)\\&=\frac{n^{\mathrm{o}}(\omega_3)n^{\mathrm{e}}(\omega_3)}{\{[n^{\mathrm{o}}(\omega_3)]^2\sin^2\theta_m+[n^{\mathrm{e}}(\omega_3)]^2\cos^2\theta_m\}^{\frac{1}{2}}},\end{aligned} \tag{1.82}$$

式中，$n^{\mathrm{o}}(\omega_1)$和 $n^{\mathrm{o}}(\omega_2)$分别表示频率为 ω_1 和 ω_2 基频 o 光的折射率；$n^{\mathrm{o}}(\omega_3)$和 $n^{\mathrm{e}}(\omega_3)$分别表示频率为 ω_3 的混频光的折射率. 由式(1.82)可以算出满足这种负单轴晶混频的相位匹配角 θ_m 值.

混频效应的应用虽然不如倍频效应那样广泛，但它仍不失为获得新的光波段的重要手段.

2. 光参量振荡 当一束频率为 ω_p 的强激光(称为泵浦光)射入非线性光学晶体时,若在晶体中再加入频率远低于 ω_p 的弱信号光(频率为 ω_s),由于差频效应,晶体中将产生频率为 $\omega_p-\omega_s=\omega_i$(称为空载频率)的极化波,而辐射出频率为 ω_i 的光波,当此光波在晶体中传播时,又与泵浦光混频,便产生频率为 $\omega_p-\omega_i=\omega_s$ 的极化波,进而辐射出频率为 ω_s 的光波. 若原来频率为 ω_s 的信号波与新产生的频率为 ω_s 的光波之间,满足相位匹配条件,则原来弱的 ω_s 信号光波在损耗泵浦光波功率的作用下得到了放大,这就是光参量放大原理. 如图 1.12 所示.

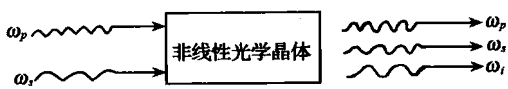


图 1.12 光参量放大示意图.

这一光参量放大过程,需要满足如下频率关系:

$$\omega_p=\omega_s+\omega_i. \tag{1.83}$$

另外,为了达到最大的能量转换,三种光波还应满足相位匹配条件,即

$$k_p=k_s+k_i \quad \text{(波矢)} \tag{1.84}$$

或

$$n_p\omega_p=n_s\omega_s+n_i\omega_i,$$

式中 n_p,n_s 和 n_i 分别表示晶体在用下标标明的相应频率时的折射率.

在光参量放大过程中,能量的转换效率是很低的. 为了获得较强的信号光,可把非线性光学晶体置于光学谐振腔内,以使频率为 ω_s 和 ω_i 的极化波不断地从泵浦光吸收能量,从而产生增益. 当增益一旦超过腔体损耗时,便发生振荡,这就是光参量振荡器原理,如图 1.13 所示.

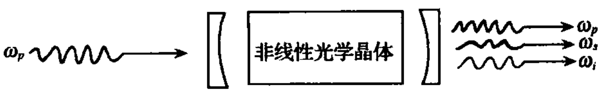


图 1.13 光参量振荡器示意图.

1.3.5 三阶非线性光学效应[26]

根据式(1.19),三阶非线性光学效应可表示为

$$P^{(3)}_{i(\omega_4)} = \chi^{(3)}_{i,j,k,l}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3), \quad (1.85)$$

式中,$E_j(\omega_1)$,$E_k(\omega_2)$,$E_l(\omega_3)$分别为入射的基频光的光频电场分量,$P_i^{(3)}(\omega_4)$是这3个光波相互耦合所产生的频率为ω_4电极化强度,$\chi_{ijkl}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4)$为三阶非线性极化系数.在一般情况下,极化波频率$\omega_4$为

$$\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3. \quad (1.86)$$

由于参与作用的是频率为ω_1,ω_2,ω_3和ω_4的四种光波,因而由三种光波相互作用,而出现第四种频率ω_4的极化波,进而辐射出同频率的光波现象,称为四波混频效应.如果基频波的$\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega$,则$\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3=3\omega$,此称为三倍频效应,由$P^{(3)}_{i(3\omega)}$辐射出的光波,称为三次谐波.

由于$P_i^{(3)}(\omega_4)$,$E_j(\omega_1)$,$E_k(\omega_2)$,$E_l(\omega_3)$皆为矢量,利用矢量变换定律,不难证明χ_{ijkl}为四阶张量,它有81个分量(3^4).如果不考虑色散对χ_{ijkl}的影响,则可认为χ_{ijkl}的下标是对称的,因而χ_{ijkl}的独立分量数目将减少.由于受晶体对称性的影响,χ_{ijkl}的独立分量数目还要进一步减少.由于χ_{ijkl}为四阶张量,因而任何晶体、液体和气体都具有三阶非线性光学效应.

四波混频能有效的辐射出光波,必须满足相位匹配条件

$$\Delta k = k_4 \pm k_3 \pm k_2 \pm k_1 = 0. \quad (1.87)$$

如果将$k=n\omega k/c$代入式(1.87),则在共波法线的条件下,相位匹配的表达式可写为

$$n_4\omega_4 = n_1\omega_1 \pm n_2\omega_3 \pm n_3\omega_3. \quad (1.88)$$

若$\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega$,则$\omega_4=3\omega$.由式(1.88)可得到,三倍频的相位匹配条件为

$$n_4\omega_4 = 3n_1\omega. \quad (1.89)$$

即

$$n_4 = n_1,$$

式中，n_1 和 n_4 分别为频率为 ω 和 3ω 的光波折射率.由此可见，对于具有光学各向同性的介质(包括立方晶系晶体)来说，在正常色散条件下，不可能实现三倍频.但在存在反常色散的介质中，也有可能具有三倍频的相位匹配条件，故有可能实现三倍频.

三倍频的发生是四波混频一般现象的特殊情况.三阶非线性光学效应还可产生混频，即和频和差频，所导致的电极化强度分量与其相关的不同光频电场分量间的关系可表示为

$$
\begin{aligned}
&P_i(3\omega)=\frac{1}{4}\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)E_j(\omega)E_k(\omega)E_l(\omega),\\
&P_i(\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3)\\
&\quad=\left(\frac{6}{4}\right)\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4;\omega_1,\omega_2,\omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3),\\
&P_i(\omega_4=\omega_1+\omega-\omega_3)\\
&\quad=\left(\frac{6}{4}\right)\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4;\omega_1,\omega_2,-\omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l^*(\omega_3),\\
&P_i(\omega_4=\omega_1-\omega_2-\omega_3)\\
&\quad=\left(\frac{6}{4}\right)\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4;\omega_1,-\omega_2,-\omega_3)E_j(\omega_1)E_k^*(\omega_2)E_l^*(\omega_3).
\end{aligned}
\tag{1.90}
$$

在式(1.90)中，$\chi_{ijkl}^{(3)}$前面的数字是表示其分子和分母共同所作出贡献的结果.分子相当于入射光频电场 E 的不同相互作用的可能性数目，称为简并因子；分母来自复数光频电场 E 振幅相互作用的结果.而复数光频电场 E 振幅的定义为

$$
E(\omega,t)=\frac{1}{2}\left[E(\omega)_l^{+i(\omega t-kZ)}+E^*(\omega)_l^{-i(\omega t-kZ)}\right],\tag{1.91}
$$

$\chi_{ijkl}^{(3)}$的输入频率分量$-\omega$ 表示光频电场是复数共轭场 E^*.

另外，三阶非线性光学效应还可导致许多其他非线性光学现象发生，诸如自聚焦、自散焦、光学双稳态以及双光子吸收和相干 Raman 效应等.

1.3.6 晶体的电光效应[6,12]

晶体在受到光入射的同时，若再受到外加电场的作用，所引起

的晶体折射率的变化现象称为电光效应．这时晶体的折射率可用外加电场 $E(\Omega)$ 的幂级数表示，即

$$n = n_0 + \gamma E(\Omega) + hE^2(\Omega) + \cdots, \tag{1.92}$$

式中，n_0 为未加电场时的晶体折射率，γ 为晶体的线性电光系数，h 为晶体的二次电光系数.

从晶体的线性电光效应的发光机制来看，晶体的电光效应可归属于非线性光学研究的范畴，其二阶非线性电极化强度 $P_i^{(2)}$ 可表示为

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega' = \omega + \Omega)E_j(\omega)E_k(\omega), \tag{1.93}$$

式中，ω 为光频电场的频率，Ω 为外加电场的频率（$\Omega \ll \omega$），$\chi_{ijk}^{(2)}$ 为二阶电极化系数，为一个三阶张量.

晶体的电光效应，通常采用 Pockels 方法来描述，即将晶体的光学性质用介电隔离率张量 $[\beta_{ij}]$ 来表示. 在介电主轴坐标系中，介电常数张量 $\varepsilon_{ij} = \beta_{ij}^{-1} = n_{ij}^2$. 如果把未加外电场的晶体的介电隔离率张量表示为 β_{ij}^0，施加外加电场后的用 β_{ij} 表示，则介电隔离率张量的改变量可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \beta_{ij} - \beta_{ij}^0.$$

晶体的电光效应可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{\varepsilon_{ij}}\right) = \Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = \gamma_{ijk}E_k(\Omega) + h_{ijkl}E_kE_l + \cdots, \tag{1.94}$$

式中，γ_{ijk} 为晶体的线性电光系数，或称为 Pockels 系数. 单位为 m/V 或 cm/V；h_{ijkl} 为晶体的二次电光系数，或称 Kerr 系数，单位为 $cm^2 \cdot V^{-2}$.

介质隔离率张量的变量（$\Delta\beta_{ij}$）与外加电场一次项 E_k 成正比的变化现象，称为线性电光效应，或称 Pockels 效应；与外加电场的二次项 $E^2(E_kE_l)$ 成正比的变化现象，称为二次电光效应，或称为 Kerr 效应.

1．**线性电光效应**　根据式(1.94)，线性电光效应可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \gamma_{ijk}E_k(\Omega). \tag{1.95}$$

由于 β_{ij}和 β_{ij}^0均为二阶对称张量，故 $\Delta\beta_{ij}$也是二阶对称张量，但 E_k 为矢量，根据一阶张量和二阶张量的变换定律，γ_{ijk}应为三阶张量，它有 27 个独立分量，只有 20 种没有对称心的压电晶类才有可能具有线性电光效应. 由于 $\Delta\beta_{ij}$是对称的二阶张量，因此，γ_{ijk}的前两个下标也是对称的，即 $\gamma_{ijk}=\gamma_{jik}$. 由于 γ_{ijk}具有对称性，它可用简化下标法表示，即将 γ_{ijk}的前两个下标 ij 简化为 m，于是有

$$\Delta\beta_m = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_m = \gamma_{mk}E_k(\Omega), \tag{1.96}$$

式中，$m=1,2,3,4,5,6$；$k=1,2,3$. 这样 γ_{ijk}的独立分量数目就由 27 个减少到 18 个.

$\Delta\beta_m$ 可写成如下的矩阵形式：

$$\begin{pmatrix}\Delta\beta_1\\ \Delta\beta_2\\ \Delta\beta_3\\ \Delta\beta_4\\ \Delta\beta_5\\ \Delta\beta_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13}\\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23}\\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33}\\ \gamma_{41} & \gamma_{42} & \gamma_{43}\\ \gamma_{51} & \gamma_{52} & \gamma_{53}\\ \gamma_{61} & \gamma_{62} & \gamma_{63}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\ E_2\\ E_3\end{pmatrix}, \tag{1.97}$$

式中，$[\gamma_{mk}]$表示（6×3）矩阵，称为线性电光系数矩阵. γ_{mk}不具有 Kleinman 对称性.

由于晶体对称性的影响，γ_{mk}的独立分量数目还要进一步地减少，可以证明，凡是具有对称心的晶类和 432 晶体，它们的$[\gamma_{mk}]=0$，因此都不可能具有线性电光效应. 各晶类线性电光系数$[\gamma_{mk}]$矩阵的形式列在表 1.14 中.

表 1.14 线性电光系数$[\gamma_{mk}]$的矩阵形式

晶系	晶 类	(γ_{mk})	附 注
三斜	C_1-1	$\begin{pmatrix}\gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13}\\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23}\\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33}\\ \gamma_{41} & \gamma_{42} & \gamma_{43}\\ \gamma_{51} & \gamma_{52} & \gamma_{53}\\ \gamma_{61} & \gamma_{62} & \gamma_{63}\end{pmatrix}_{(18)}$	(γ_{mk})左下方()内的数字，表示矩阵的独立分量的数目

续表

晶系	晶 类	(γ_{mk})	附 注
单斜	C_2-2 $2 /\!/ x_2$	$\begin{pmatrix} 0 & \gamma_{12} & 0 \\ 0 & \gamma_{22} & 0 \\ 0 & \gamma_{32} & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & \gamma_{43} \\ 0 & \gamma_{52} & 0 \\ \gamma_{61} & 0 & \gamma_{63} \end{pmatrix}_{(8)}$	
	c_s-m $m \perp x_2$	$\begin{pmatrix} \gamma_{11} & 0 & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & 0 & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{42} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & \gamma_{53} \\ 0 & \gamma_{62} & 0 \end{pmatrix}_{(10)}$	
斜方	D_2-222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{52} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{63} \end{pmatrix}_{(3)}$	
	C_{2v}-$mm2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{23} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{42} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(5)}$	
四方 （正方）	C_4-4	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ \gamma_{41} & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & -\gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(4)}$	
	S_4-$\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & -\gamma_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & -\gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{63} \end{pmatrix}_{(4)}$	

续表

晶系	晶　类	(γ_{mk})	附　注
	D_4-422	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	
	C_{4v}-$4mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(3)}$	
	D_{2d}-$\bar{4}2m$ $2 /\!/ x_1$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{63} \end{pmatrix}_{(2)}$	
三方	C_3-3	$\begin{pmatrix} \gamma_{11} & -\gamma_{22} & \gamma_{13} \\ -\gamma_{11} & \gamma_{22} & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ \gamma_{41} & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & -\gamma_{41} & 0 \\ -\gamma_{22} & -\gamma_{11} & 0 \end{pmatrix}_{(6)}$	
	D_3-32	$\begin{pmatrix} \gamma_{11} & 0 & 0 \\ -\gamma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_{41} & 0 \\ 0 & -\gamma_{11} & 0 \end{pmatrix}_{(2)}$	
	C_{3v}-$3m$	$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma_{22} & \gamma_{13} \\ 0 & \gamma_{22} & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ -\gamma_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(4)}$	

续表

晶系	晶类	(γ_{mk})	附注
六方	C_6-6	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ \gamma_{41} & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & -\gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(4)}$	
	C_{3h}-$\bar{6}$	$\begin{pmatrix} \gamma_{11} & -\gamma_{22} & 0 \\ -\gamma_{11} & \gamma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_{22} & -\gamma_{11} & 0 \end{pmatrix}_{(2)}$	
	D_6-622	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	
	C_{6v}-$6mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(3)}$	
	D_{3h}-$\bar{6}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma_{22} & 0 \\ 0 & \gamma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	
立方	T-23 T_d-$\bar{4}3m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{41} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{41} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{41} \end{pmatrix}_{(1)}$	T-23 与 T_d-$\bar{4}3m$ 晶类的(γ_{mk})相同

2. 晶体折射率椭球的变化 晶体在未加外电场时，在主轴坐标系中，折射率椭球的方程式为

$$\beta_1^0\chi_1^2 + \beta_2^0\chi_2 + \beta_3^0\chi_3 = 1. \tag{1.98}$$

当外加电场后，由于介质隔离率张量变为$[\beta_{ij}]$，相应的折射率椭球的方程式变为

$$\beta_{ij}\chi_i\chi_j = 1, \tag{1.99a}$$

展开后得到

$$\beta_1\chi_1^2 + \beta_2\chi_2^2 + \beta_3\chi_3^2 + 2\beta_4\chi_2\chi_3 + 2\beta_5\chi_{31}\chi_1 + 2\beta_6\chi_1\chi_2 = 1, \tag{1.99b}$$

式中

$$\beta_m = \beta_m^0 + \gamma_{mk}E_k(\Omega) \qquad (m = 1,2,3,4,5,6).$$

不同晶类晶体，由于(γ_{mk})矩阵不同，$\Delta\beta_m$ 值将不同，因此，相应的折射率的变化也就不同，折射率椭球的大小、形状及其在晶体中的取向都要发生变化．但对晶体施加外电场后，晶体的 β_{ij}仍为二阶对称张量，它的折射率椭球必然仍存在着 3 个主折射率，如果求得了 3 个主折射率，那么折射率椭球的大小、形状与取向也就确定了．因此，根据外加电场后的折射率椭球，就可分析光波在晶体中传播特性的变化．

例 现以 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类晶体为例来说明 3 个主轴所发生的变化．

D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类晶体属于负单轴晶，它的主折射率有两个，一个是 o 光的折射率 n_o，另一个是 e 光的折射率 n_e. 在未加电场前，晶体的折射率椭球是以光轴(x_3)为旋转轴的旋转椭球体

$$\beta_1^0(x_1^2 + x_2^2) + \beta_3^0x_3^2 = 1 \tag{1.100}$$

或写成

$$\frac{x_1^2 + x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1.$$

当施加外电场后，D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类晶体的$(\Delta\beta_k)$矩阵表示为

$$\begin{pmatrix}\Delta\beta_1\\ \Delta\beta_2\\ \Delta\beta_3\\ \Delta\beta_4\\ \Delta\beta_5\\ \Delta\beta_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\\ \gamma_{41}&0&0\\0&\gamma_{41}&0\\0&0&\gamma_{63}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix},$$

因此有

$$\begin{aligned}
&\Delta\beta_1=\beta_1-\beta_1^0=0, \qquad \beta_1=\beta_1^0=\frac{1}{n_o^2},\\
&\Delta\beta_2=\beta_2-\beta_2^0=0, \qquad \beta_2=\beta_2^0=\frac{1}{n_o^2},\\
&\Delta\beta_3=\beta_3-\beta_3^0=0, \qquad \beta_3=\beta_3^0=\frac{1}{n_e^2},\\
&\Delta\beta_4=\gamma_{41}E_1,\\
&\Delta\beta_5=\gamma_{41}E_2,\\
&\Delta\beta_6=\gamma_{63}E_3.
\end{aligned}\tag{1.101}$$

将式(1.101)代入式(1.99),便可得到 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类晶体外加电场 $E(E_1,E_2,E_3)$后的新折射率椭球方程式

$$\frac{x_1^2+x_2^2}{n_o^2}+\frac{x_3^2}{n_e^2}+2\gamma_{14}(E_1x_2x_3+E_2x_3x_1)+2\gamma_{63}E_3x_1x_2=1.\tag{1.102}$$

从式(1.102)中可看出,当晶体施加外电场后,折射率椭球的主轴和主值都发生了变化.

3. 线性电光效应的半波电压　半波电压是反映电光晶体性能优劣的一个重要参数,而且测得晶体的半波电压值以后,就可直接计算出该晶体的电光系数,因此,精确地测定半波电压值,对研究新型电光晶体材料极为重要.

现从最常见的 D_{2d}-$\bar{4}2m$ 晶类晶体为例来阐明晶体的纵向与横向半波电压.

(1) $\bar{4}2m$ 晶类的 γ_{63}纵向半波电压. 当激光入射方向平行于晶

体的 x_3 轴(光轴),且外加电场方向又与通光方向平行时,此时所产生的电光效应称为 γ_{63}纵向效应.

当外加电场 E 的 $E_3=0$,光波沿光轴通过晶体时,晶体不产生双折射.但当 $E_3\neq 0$ 时,x_3 轴便不是光轴,光波沿 x_3 轴通过晶体,便会产生电致双折射,光波将分解为振动方向彼此相互垂直的,且传播方向的相速度不等,但传播方向仍是沿 x_3 轴方向的两束偏振光.

利用晶体折射率椭球在外加电场作用下变化的性质,可以求出此两束偏振光的折射率分别为 n'_1 和 n'_2

$$
\begin{aligned}
n'_1 &\approx n_o - \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3,\\
n'_2 &\approx n_o + \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3.
\end{aligned}
\tag{1.103}
$$

在式(1.103)中,n_o 为晶体未加外电场 E 时,o 光折射率、γ_{63}为$\bar{4}2m$晶类的线性电光系数.此两束偏振光通过厚度为 d 的晶片后,所产生的相位延迟为

$$
\begin{aligned}
\varphi_{x_1} &= \frac{2\pi}{\lambda}n'_1 d = \frac{2\pi d}{\lambda}\left(n_o - \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3\right),\\
\varphi_{x_2} &= \frac{2\pi}{\lambda}n'_2 d = \frac{2\pi d}{\lambda}\left(n_o + \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3\right),
\end{aligned}
\tag{1.104}
$$

式中,φ_{x_1},φ_{x_2}分别表示光波振动方向沿 x_1,x_2 轴偏振光的相位延迟,这时,此两束偏振光的相位差 Γ 为

$$
\begin{aligned}
\Gamma = \varphi_{x_2} - \varphi_{x_1} &= \frac{2\pi}{\lambda}(n'_2 - n'_1)d = \frac{2\pi d}{\lambda}n_o^3\gamma_{63}E_3 d\\
&= \frac{2\pi}{\lambda}n_o^3\gamma_{63}V_3,
\end{aligned}
\tag{1.105}
$$

式中,λ 为晶体中的光波波长,$V_3=E_3 d$ 为加在晶体上的电压.

如果改变加在晶片上的电压,使相位差 Γ 等于 π,即相当于使光程差 $\Delta=(n'_2-n'_1)d$ 等于半个波长,此时所加的电压称为半波电压,一般用 V_π 或 $V_{\lambda/2}$表示.根据式(1.105),可得到

$$
(V_{\lambda/2})_{纵} = \frac{\lambda}{2n_o^3\gamma_{63}}.
\tag{1.106}
$$

由式(1.106)可见,$V_{\lambda/2}$与线性电光系数 γ_{63}成反比,这样通过对晶体的半波电压 $V_{\lambda/2}$的测量,便可确定线性电光系数 γ_{63}.

(2) $\bar{4}2m$ 晶类的 γ_{63}横向半波电压. 当外加电场 E 的方向平行于光轴(x_3 轴),而通光方向垂直于 x_3 轴时,将产生 γ_{63}横向效应.

最佳通光方向是[110]或[1 $\bar{1}$0],即沿与原折射率椭球的主轴 x_1 和 x_2 成 45°方向通光. 在此情况下,沿该方向传播的两束光的折射率分别为 $n'\left(\cong n_o+\frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3\right)$ 和 n_e,通过晶片后,可求得此两束光的相位差 Γ 为

$$
\begin{aligned}
\Gamma_{(110)} &= \frac{2\pi l}{\lambda}(n'-n_e) = \frac{2\pi l}{\lambda}\left(n_o - n_e + \frac{1}{2}n_o^3\gamma_{63}E_3\right) \\
&= \frac{2\pi l}{\lambda}(n_o - n_e) + \frac{\pi l}{\lambda d}n_o^3\gamma_{63}V_3, \qquad (1.107)
\end{aligned}
$$

式中,n_o,n_e 分别为晶体未加电场前的 o 光与 e 光的折射率. λ 为入射光的波长,l 为晶片的通光长度,d 为晶片厚度(即电极间距),$V_3=E_3d$,为外加电场.

在式(1.107)中,$\Gamma_{(110)}$由两项组成,第一项为晶体的自然双折射;第二项是由晶体的电光效应所引起的感应双折射,它与晶片的纵横比 l/d 成正比.

如果晶片通光时,暂不考虑自然双折射所引起的相位差,使 $\Gamma=\pi$,此时所外加的电压称为 γ_{63}横向半波电压,即

$$
\Gamma = \pi = \frac{\pi l}{\lambda d}n_o^3\gamma_{63}(V_{\lambda/2})_{横},
$$

$$
(V_{\lambda/2})_{横} = \left(\frac{\lambda}{n_o^3\gamma_{63}}\right)\frac{d}{l} = 2(V_{\lambda/2})_{纵}\, d/l. \qquad (1.108)
$$

由式(1.108)可见,γ_{63}横向半波电压$(V_{\lambda/2})_{横}$不仅与 γ_{63}的值有关,而且与 d/l 值大小有关,显然晶片的 d/l 值越小,所需要的半波电压也就越低,这是 γ_{63}横向效应的优点.

值得注意的是,式(1.108)是在不考虑晶体的自然双折射条件下而得出的 γ_{63}横向半波电压,但对具体晶体而言,自然双折射常常随温度变化很大,例如对 KDP 晶体,当光波波长为 0.6328μm

时，自然双折射随温度的变化约为

$$\Delta(n_o - n_e)/\Delta T \approx 1.1 \times 10^{-5}/℃.$$

假定晶体的通光长度 $l=30\text{mm}$，由温度所引起的相位差变化大约等于 $\pi/℃$，如果要求相位变化不超过 20m rad，需要晶体的恒温精度保持在 0.005℃以内，做到这一点显然是相当困难的. 为了克服这一缺点，在应用横向电光效应时，常采用两块同样长度并定向排列的晶体进行补偿的办法来解决. 晶体的取向和电场方向的配置如图 1.14 所示. 图 1.14(a)示出交叉电极形式；图 1.14(b)示出共电极形式，并在两晶片之间插入 $\frac{1}{2}$ 波片. 这样，由第一块晶体所产

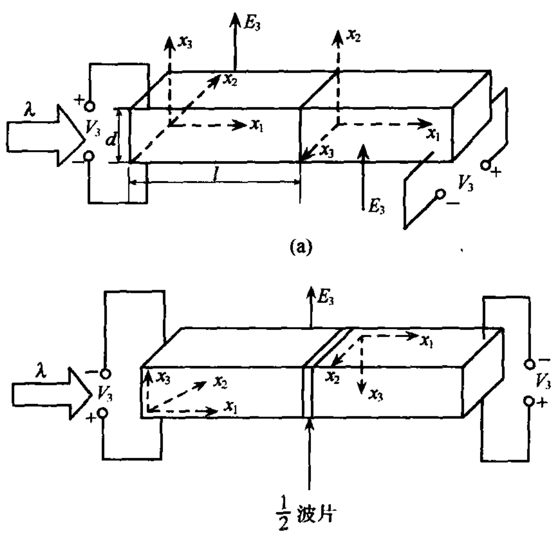


图 1.14 γ_{63}横向电光效应的自然双折射的两种补偿形式.

生的相位差 Γ_1 为

$$\Gamma_1 = \frac{2\pi}{\lambda} l(n'_2 - n_e).$$

由第二块晶体所产生的相位差 Γ_2 为

$$\Gamma_2 = \frac{2\pi}{\lambda} l (n_e - n'_1).$$

总的相位差 Γ 为

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 = \frac{2\pi l}{\lambda}(n'_2 - n'_1)$$

$$= \frac{2\pi l}{\lambda}\gamma_{63} n_o^3 E_3 = \frac{2\pi}{\lambda} n_o^3 \gamma_{63} V_3 l/d. \quad (1.109)$$

若使相位差等于 π 的外加电场 V_3，就是横向半波电压 $(V_{\lambda/2})_{横}$，由式(1.109)和式(1.106)可得到

$$(V_{\lambda/2})_{横} = \left(\frac{\lambda}{2n_o^3\gamma_{63}}\right) d/l = (V_{\lambda/2})_{纵}\, d/l. \quad (1.110)$$

因此，经过补偿后，不仅消除了自然双折射的影响，而且通过增加纵横比，可以大大地降低了半波电压.

4. *二次电光效应* 二次电光效应可存在于所有 32 种晶类晶体以及各种状态的各向同性体，可以是固体，也可以是液体或气体.

在通常情况下，二次电光效应出现在各向同性的固体、液体和气体，但这些材料在强电场作用下可变为各向异性体，而且由电场所引起的双折射与电场强度的平方成正比，即

$$\Delta n \propto E^2 (E_k E_l). \quad (1.111)$$

二次电光效应可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \beta_{ij} - \beta_{ij}^0 = h_{ijkl} E_k E_l, \quad (1.112)$$

式中，h_{ijkl}称为二次电光系数，它为四阶张量，应具有 81 个分量，但由于它的前后两对(ij, kl)下标分别具有对称性，独立分量数目减少到 36 个. 根据晶类对称性的不同，其独立分量数目还要分别的加以减少.

由于电光晶体所产生的线性电光效应比其所产生的二次电光效应强得多；在实用中常利用立方晶系晶体或均质体来产生二次电光效应，因此，由电光晶体所产生的二次电光效应就显得不重要了，目前已很少使用.

1.3.7 晶体的光折变效应[27,28]

光折变晶体是指光致折射率变化的晶体.光折变现象是一种非局域效应,可以在 mW 级的激光作用下表现出来.光折变晶体材料可用于全息存储、光学图象处理、光学相位共轭等许多方面,目前已形成了非线性光学研究领域中的一个重要的新分支,即光折变非线性光学.现仅作如下简介.

光折变效应可归结为以下 3 个过程:①光频电场作用于光折变晶体时,光激发电荷并使之转移和分离;②电荷在晶体内的转移和分离,引起了电荷分布的改变,建立起空间电荷场,强度约为 10^5V/m;③空间电荷场通过晶体线性电光效应,致使晶体的折射率发生变化.

晶体的折射率随光频电场作用而发生变化的效应,称为光折变效应.光致晶体的折射率的改变,相应于三阶非线性极化率 χ^3_{ijkl},电极化强度 P_i 与光波振幅(A)的关系可表示为

$$P_i(\pm\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3\pm\cdots;\pm k_1\pm k_2\pm k_3\pm\cdots)=\varepsilon_0[\chi^2_{ijk}A_j(\cdots)A_k(\cdots)\pm\chi^3_{ijkl}A_j(\cdots)A_k(\cdots)A_l(\cdots)\pm\cdots], \quad (1.113)$$

式中,ε_0 为真空中介电常量,$A_j,A_k,A_l,\cdots$为不同光波的振幅.

由此可见,光折变效应是一种更复杂的非线性光学效应,而不同于一般非线性电极化所导致的晶体折射率的变化.

近年来,人们对光折变效应研究的兴趣迅速增强的原因是:以较简单的设备,在室温下用低功率激光已实现多种光学变换,诸如利用光折变时间微分效应,进行图象追踪,作为一种光信息处理器件;简并四波混频加上非相干光调制,实现把非相干图象转换成相干图象;高效率自泵浦相位共轭镜,可实现图象畸变复原;全光学全息关联存储,将使未来的计算机具有仿人脑的功能,实现图象认别、语言学知识处理;高增益光放大器等.

迄今为止,光折变晶体材料的实际应用落后于该领域的研究,用光折变晶体制成的各种器件,仍停留在模型运转阶段,未能转化为商品器件.影响光折变晶体实用化的因素如下:

(1) 光折变晶体的各项性能并不能满足制作器件性能的要求，例如：响应速度慢，或增益低等. $BaTiO_3$ 晶体是当今国际上用量最多的光折变晶体材料，它具有极好的相位共轭反射特性和耦合增益，但它的响应速度慢. $Bi_{12}SiO_{20}$和 GaAs 晶体等，虽然响应速度快，但它们的电光系数太小、增益低.

(2) 对光折变的微观过程与形成机制还缺乏深入了解，通常用 γ_{ij}/ε 或 $n^3\gamma_{ij}/\varepsilon$ 来表征材料的优值，这种表征不能充分反映各种因素对光折变特性的影响，致使对晶体改性提高的研究还缺乏理论指导.

(3) 光折变晶体生长还存在着薄弱的环节，诸如：晶体开裂，包裹体、生长条纹或其他光学不均匀性等晶体不完整性，尚未能得到很好的解决.

(4) 晶体的后处理对光折变性能的影响等.

下面简单介绍光折变晶体的几个重要性能参数.

1. *光折变灵敏度*　标定光折变晶体的灵敏度通常有两种方法，一种是指晶体一定的折射率改变所需要的入射光的能量；另一种是指在光存贮中对于厚度为 1mm 的晶体达到 1%的衍射效率时所吸收的能量.

影响光折变晶体灵敏度的因素，大体有如下四种因素：

(1) 晶体的电光系数. 电光系数越大，其光折变的灵敏度也越高.

(2) 晶体的电极化，即光学系数(f_{ij}). 在不同的电光晶体中，这一系数基本上为一恒定值，但对大多数铁电体晶体而言，$f_{33}\approx 0.25m^2C^{-1}$.

(3) 电荷激发的量子效率 ϕ. 量子效率 ϕ 越大，光折变的灵敏度越高.

(4) 电荷分离所造成的电偶极矩的改变(eL_{eff}). L_{eff}为电荷迁移的有效长度，它与电荷迁移的形式、外电场、光栅周期等多种因素有关.

2. *光折变动态范围*　光折变晶体的动态范围是指光场所导

致的折射率变化的最大范围.它决定着给定厚度的晶体中可实现的最大衍射效率以及给定的体积内所能记录的不同全息光栅的数目.

从理论上说,电光晶体的动态范围通常主要由两个因素决定.其一,晶体内填充的或未被填充的陷阱中心的密度,究竟是哪个因素起作用,要看填充的或未填充的陷阱中心谁的密度更小,更小的决定了晶体内所建立的空间电荷场(E_q).其二,决定光折变晶体动态范围的因素是空间电荷场.

另外,光折变动态范围还与电荷的输运机制有关.这种关系主要表现在下述 3 个方面:

(1) 当以扩散为主要机制时,仅与材料的电光系数以及主折射率有关,并随光栅空间频率 ω_g 的增加而增加.

(2) 当以光电导为主要机制时,仅与晶体的折射率和外加电场的强度有关.

(3) 当以光伏效应为主要机制时,仅与晶体材料的光伏迁移长度有关.

3. *光折变效应的响应时间*　不同的光折变晶体在光频电场作用下,其折射率栅的建立时间是不同的.一般来说,晶体的光折变响应时间与晶体的多种参数有关,主要有:

(1) 晶体的介电弛豫时间常数 τ_d 直接决定着晶体的光折变的响应速度,而介电驰豫时间又与晶体的介电常量成正比,与电荷迁移率成反比.另外,电荷的复合时间常数以及光激发电荷的量子效率越大,介电弛豫时间就越小,从而使晶体的光折变响应速度就越快.

(2) 晶体中电荷的光激发速率是复合速率的倒数 τ_1,这个参数与入射光强、电荷的激发截面、电荷的复合速率有关,并随着光强增加而减小.也就是说,增加光场的强度可以提高晶体的光折变响应速率.

(3) 晶体的 3 个特征时间常数.这 3 个特征时间常数为:τ_R(电荷复合时间常数)、τ_E(电荷漂移时间常数)以及 τ_D(电荷扩散时

间常数).

4. *光折变效应的分辨率* 作为体全息存储材料,人们总希望在一定体积的光折变晶体内存储尽可能多的信息量,这时晶体的动态范围和分辨率就起到了决定性的作用.通常,人们用晶体的衍射角 θ 和入射光波长 λ 的选择性来说明上述问题.它们分别表示为

$$\Delta\theta = \lambda/2d\sin\theta,$$

$$\Delta\lambda \approx \lambda^2\cos\theta/2dn\sin^2\theta, \qquad (1.114)$$

式中,n 为晶体的折射率,d 为材料的厚度.

仅从上面的公式来看,晶体的分辨率近乎是由入射光的波长,晶体厚度以及晶体折射率决定的,但实际上光折变晶体本身的光学质量是一个非常重要的参数.

5. *影响光折变效应的主要参数*

(1) 电光系数、介电常量、有效光折变电荷密度、光导以及暗电导.

(2) 光束在晶体中耦合时,能量转移方向的电荷类型.

(3) 光激发电荷的扩散以及漂移长度和晶体的光折变响应速度的电荷迁移率(μ)或迁移率(μ)寿命(τ)之积($\mu\tau$).

参 考 文 献

[1] 张克从.近代晶体学基础(上册).北京:科学出版社,1998(二次印刷)

[2] 周公度,郭可信.晶体和准晶体.北京:北京大学出版社,1999

[3] Ъ.К.伐因斯坦著.吴自勤译.现代晶体学.中国科学技术大学出版社,1990(1)

[4] 梁栋材.X射线晶体学基础.北京:科学出版社,1991

[5] Norman F M, Lonsdale K. International tables for X-ray Crystallography Birmingham, England: Symmetry Groups. The KyNoch Press, 1969 (1)

[6] 肖定全,王民.晶体物理学.成都:四川大学出版社,1989

[7] 陈纲,廖理几.晶体物理学基础.北京:科学出版社,1992

[8] Franken P A, Hill A E, Peters C W, Weinreich G. Phys. Rev. Lett. 1961(7):118～119

[9] Bloembergen N. Nonlinear Optics. Benjamin, New York, 1965

[10] Zernike I, Midwinter J F. Applied Nonlinear Optics. Willy, 1971

[11] Kleimann D A. Phys. Rev.. 1962(126):1977
[12] 蒋民华.晶体物理.济南:山东科技出版社,1980.
[13] 李家泽,朱宝亮,魏光辉.晶体光学.北京:北京理工大学出版社,1989
[14] 雷仕湛.激光技术手册.北京:科学出版社,1992
[15] 姚建铨.人工晶体学报.2002,31(3):201
[16] 阮永丰,徐强,林林.人工晶体学报.2002,31(3):266
[17] 张志勇,朱永元,祝世宁等.人工晶体学报.1995,24(1):1
[18] Hobden M V, J. Appl. Phys.. 1967(38):4365
[19] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences. Berlin, Heidelberg, New York, 1991
[20] Yariv A, Ych P. Optical Waves in Crystals. Wiley, 1984
[21] Nikogosyan D N, Gurzadvan G G, Sov. J. Quantum Electron. 1987(17):970
[22] Giordmaine J A, Miller R C, Phys. Rev. Lett.. 1965(14):973
[23] Zheng Ping Wang, Guibao Xu, Junhai Liu, et al. J. Opt. Soc. Am. 2004, /B. 21(7): 1348～1353
[24] Chao-Kuei Lee, Jing-Yuan Zhang, Y. John, et al. J. Opt. Soc. Am. 2004, B. 21(8): 1490～1499
[25] Bosenberg W R, Cheng L K, Tang C L. Appl. Phys. Lett.. 1989(54):13
[26] Prasad P N, Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. Wiley and Sons. Inc., New York, Chichesker, Brisbane, Toranto, Singapore, 1991
[27] Günter P. Electro-Optic and Photorefractive materials. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1986
[28] P. Günter, J. P. Huignard, Photorefractive Materials and Their Applications 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1988

第二章　非线性光学晶体概述

非线性光学及其晶体材料的发展与激光技术的发展密切相关.激光的产生起源于20世纪初期著名物理学家Einstein提出的受激辐射的概念. 1958年,Schawlow和Townes[1]给出了实现以受激辐射为主的光源条件,向人们展示了获得激光的可能性.1960年,Maiman[2]成功地制造出世界上第一台红宝石激光器.1961年,Franken[3]首次发现了激光倍频现象,这种现象的发现,不仅标志着非线性光学的诞生,而且强有力地推动了非线性光学晶体材料科学的发展.

激光最有意义的应用,就是用来研究光与物质间的非线性相互作用以及由此而导致的光波间的非线性相互作用.随着激光技术的发展和可调谐激光器的出现,人们对非线性光学现象以及物质的非线性响应的物理原因,进行了一系列的研究与探讨,与此同时,非线性光学器件也相应得到发展,诸如:激光倍频、混频、参量振荡与放大;电光调制、偏转、Q开关和光折变器件等相继出现,并逐步得到了应用与推广.以上这些研究与应用,对非线性光学晶体提出了更多更高的物理、化学性能的要求,从而促进了非线性光学晶体材料的迅速发展.近40多年来,人们在研究与探索非线性光学晶体材料方面作了大量工作,取得了丰硕的研究成果,涌现出一批性能优良的非线性光学晶体.到目前为止,人们已将非线性光学晶体材料,由无机晶体拓宽到有机晶体,由体块晶体发展到薄膜、纤维和超晶格材料.同时,将非线性光学晶体的性质与其内部微观结构联系起来,有意识地通过分子设计、晶体工程等科学方法来探索与研制各种新型的非线性光学晶体材料,向科学更深层次的方向发展,从而促成了非线性光学领域内不断创新.

§ 2.1　非线性光学晶体的发展概况

从非线性光学晶体与其非线性电极化的关系以及外电场对晶体光学性质的影响出发，或更具体地说，从晶体的折射率变化出发，我们将具有频率转换效应、电光效应和光折变效应等的晶体统称为非线性光学晶体. 下面简要地论述这些晶体在当前国际上发展的概况.

2.1.1　激光频率转换(变频)晶体

非线性光学频率转换晶体主要用于激光倍频、和频、差频、多次倍频、参量振荡和放大等方面，以便拓宽激光辐射波长的范围，并可用来开辟新的激光光源等.

当今已发现的非线性光学频率转换晶体，若按其透光波段范围来划分时，可分为下述三类.

1. *红外波段的频率转换晶体*[4~6]　现有的性能优良的频率转换晶体，大多适用于可见光、近红外和紫外波段的范围. 红外波段，尤其是波段在 5μm 以上的频率转换晶体，至今能得到实际应用的较少. 过去已研究过的红外波段的晶体，主要是黄铜矿结构型的晶体，诸如：$AgGaS_2$，$AgGaSe_2$，$CdGeAs_2$，$AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$，Ag_3AsSe_3 和 Tl_3AsSe_3 等晶体. 这些晶体的非线性光学系数虽然很大，但其能量转换效率大多受到晶体光学质量和晶体尺寸大小的限制，从而得不到广泛的应用. 因此，对于这些现有的红外波段的频率转换晶体，很有必要作深入研究，诸如对相图与相平衡的研究，改进晶体生长工艺技术等，以求得生长出优质、大尺寸的晶体. 在上述这些红外非线性光学晶体中，Tl_3AsSe_3 和 $CdGeAs_2$ 晶体的非线性光学品质因子$\left(\frac{\chi^2}{n^2}\right)$较大，$\chi$ 为非线性光学系数，n 为晶体的折射率，更有必要作些深入的研究. 在整个非线性光学的光谱波段范围内，红外波段的非线性光学晶体是一个薄弱环节，因此，对此

波段的新型频率转换晶体急待加强研究.

2. 从可见光到红外波段的频率转换晶体[7~13] 在此波段内，人们对频率转换晶体研究得最多，现已有相当多的备选用材料，研究表明，在现有的无机化合物，即磷酸盐、碘酸盐、铌酸盐等非线性光学晶体中，均存在着从可见光到红外波段的性能良好的频率转换晶体.

(1)磷酸盐晶体

(i) 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)结构型晶体，简称 KDP 型晶体. KDP 型晶体，包括磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$，简写为 ADP)、磷酸二氢钾、磷酸二氢铷(RbH_2PO_4，简写为 RDP)……，砷酸二氢铵($NH_4H_2AsO_4$，简写为 ADA)、砷酸二氢钾(KH_2AsO_4，简写为 KDA)、砷酸二氢铷(RbH_2AsO_4，简写为 RbDA)、砷酸二氢铯(CsH_2AsO_4，简写为 CDA)…；以及氘化的 KDP 型晶体——磷酸二氘钾($K(D_{1-x}H_x)_2PO_4$，简写为 DKDP)、砷酸二氘铯[$Cs(D_{1-x}H_x)_2AsO_4$，简写为 DCDA]等晶体.

KDP 型晶体是用水溶液法或重水溶液法生长的，它们多数具有优良的压电、电光和频率转换性能. 第二次世界大战期间，这些晶体作为压电换能器、声纳等常用的晶体材料. 自 20 世纪 60 年代初激光技术出现以后，KDP 型晶体在光电子技术领域中得到了广泛的应用，它们不仅是性能优良的电光晶体，而且也是性能较好的频率转换材料，特别是随着高功率激光系统在受控热核反应、核爆模拟等重大技术上的应用，使得对 KDP 晶体的研究又进入了一个新的阶段，因为尽管各种新型的频率转换晶体不断涌现，观其综合的性能，能够适用于激光核聚变等高功率激光系统中的晶体，到目前为止，也仅仅只有 KDP 型晶体为优选对象. 从水溶液中可很容易地生长出高光学质量、特大尺寸的 KDP 晶体，它的透光波段从紫外到近红外波段，激光损伤阈值中等，倍频阈值功率在 100mW 以上，并易于实现相位匹配等优点. 因此，KDP 晶体是高功率激光系统中较理想的频率转换晶体材料.

(ii) 磷酸钛氧钾($KTiOPO_4$)晶体，简称 KTP 晶体. KTP 晶体

首先是由法国国家科学研究中心于1971年用高温溶液法生长出来的. 1976年,美国DuPont公司采用水热法,也生长出KTP晶体,并获得了专利权.

KTP晶体号称频率转换的"全能冠军"材料,它具有倍频系数大,透光波段宽,损伤阈值高,转换效率高,化学稳定性好等优点,因此,在应用方面受到了重视,现已在Nd∶YAG激光频率转换方面获得了广泛的应用. 我国自20世纪80年代起,先后用高温溶液法和水热法生长出高光学质量的大尺寸KTP晶体,并实现了稳定的批量生产,该产品出口到欧洲、美国、日本等地区和国家.

(2) 碘酸盐晶体

碘酸盐晶体包括α碘酸锂(α-$LiIO_3$)、碘酸(HIO_3)、碘酸钾(KIO_3)等晶体,这类晶体均采用水溶液法生长,其中能作为材料来应用的只有α-$LiIO_3$晶体,这种晶体的优点是透光波段宽、能量转换效率高,且易于从水溶液中生长出优质大尺寸晶体等. α-$LiIO_3$晶体是美国贝尔实验室于1968年首先发现的非线性光学晶体. 20世纪70年代,前苏联曾有人采用循环对流流动法生长出较大尺寸的晶体. 20世纪80年代,美国Cleveland晶体公司对α-$LiIO_3$晶体进行了批量生产. 20世纪70年代以后,中国科学院物理研究所相继地对α-$LiIO_3$晶体生长、相变、性能和生长机制等方面进行了系统的研究,取得了丰硕研究成果,同时,对此晶体进行了批量生产,所生长出的晶体最大尺寸为ϕ95mm,重达2kg以上,这在当时来说,无论是晶体的尺寸大小、重量和质量均是处于世界最高水平.

(3) 铌酸盐晶体

铌酸盐晶体包括铌酸锂($LiNbO_3$)、铌酸钾($KNbO_3$)、铌酸锶钡($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$)、铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)、钽酸锂($LiTaO_3$)等晶体,这些晶体均多采用熔体提拉法生长,其中以$LiNbO_3$晶体研究得最多,用量也最大.

(i) 铌酸锂($LiNbO_3$)晶体,简称LN晶体,它具有多功能性质,用途极为广泛. 诸如:这种晶体可用于声表面波、滤波器、光波

导、光导器件、Q 开关、电光调制、传感器、激光倍频等方面. LN 晶体集电光、声光、光弹、变频、光折变等效应于一身,这在人工晶体中是很难见的,而生长 LN 晶体,晶体原料来源丰富,价格低廉,易于生长出大尺寸体块晶体. LN 晶体作为商品出现在国际市场上已有 30 多年的历史,为了提高该晶体的抗激光损伤能力,高掺 Mg∶LN 晶体,显著地提高了抗激光损伤能力. 对 LN 晶体进行双掺 Mg:Nd:LN,便成为既具有激光、又具有非线性复合功能的激光自倍频晶体,可用于制造微小型激光器. 双掺 Fe:Mg:LN 晶体具有优良的光折变存储性能,为当前一种重要的信息材料. 最近几年来,人们采用改进的提拉法生长化学计量比 LN 晶体,所生长的 LN 单晶体的 Li_2O 含量已非常接近 50mol%化学配比. 化学计量比的 LN 晶体,由于晶格完整,消除了晶体本征缺陷的不良影响,从而使晶体的性能得到了改善,诸如:矫顽场显著地减小,电光系数、倍频系数、光折变灵敏度等均有一定程度的提高,并有可能开拓出新的应用领域. 因此,生长高质量、大体积的化学计量比 LN 单晶体,已成为当前晶体材料领域中一个研究热点.

(ii) 铌酸钾($KNbO_3$)晶体,简称 KN 晶体. KN 晶体具有优异的非线性光学性能、电光性能及其光折变性能. 在激光倍频和光折变领域中早已受到人们的重视. 近年来,又发现 KN 晶体具有优异的压电特性,其声光 Q 值比 LN 晶体和水晶(α-SiO_2)的都高出一个数量级. KN 晶体的激光损伤阈值不高(350MW/cm^2),但 KN 晶体的倍频系数很大,当 $\lambda = 825$nm 时,$d_{33} = 33.3$pm/V,$d_{32} = 20.5$pm/V,$d_{31} = 16.1$pm/V,因此,KN 晶体可用于半导体激光器发射的毫瓦级激光倍频领域,KN 晶体对毫瓦级激光的转换效率比 KTP,BBO 等著名的非线性光学晶体要高出 3 到 4 个数量级,这是 KN 晶体作为变频材料的独特优势,而其他无机晶体是无法比拟的.

3. *紫外波段的频率转换晶体*[14~16] 紫外波段的频率转换晶体,研究最早的是五硼酸钾($KB_5O_8 \cdot H_2O$)晶体,虽然它的透光波段可达真空紫外区,但它的倍频系数甚小,仅为 ADP 晶体的

1/10，因此在应用上受到很大的限制.20世纪70年代通过分子设计等研究方法，发现了尿素[$CO(NH_2)_2$]晶体是具有优良性能的紫外频率转换材料，但这种晶体的生长工艺要求苛刻，生长优质大尺寸晶体的周期长，而且在应用时，抛光面和解理面极易潮解，故在使用上也很不方便，因此在应用上受到了一定的限制.长期以来，人们在固体激光器研究领域中，不少科学家一直希望能够获得一种较理想的紫外频率转换晶体材料，但在国际上总未能得到实现，因而，便将紫外倍频的愿望转向气体激光器上，但气体激光器的体积庞大，使用也不方便，就在这时，中国科学院福建物质结构研究所在晶体结构与性质相结合的学术思想指导下，对硼酸盐系列晶体的结构、相图和晶体生长等进行了系列的研究工作，提出了非线性光学晶体的阴离子基团理论，到20世纪80年代相继成功地发现了性能优良的紫外频率转换材料，即偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)与三硼酸锂(LiB_3O_5)等晶体，这一重要的科研成果，改变了一些科学家过去的观点，在国际学术界引起了很大的反响，美、日、西欧等国家曾一度掀起了一场研究与购买偏硼酸钡晶体的高潮.

(1) 偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)晶体，简称BBO晶体.BBO晶体突出的优点是：非线性光学系数大[$d_{11}=5.8\times d_{36}$(KDP)]，激光损伤阈值高($5GW/cm^2$，10ns，$\lambda=1069nm$)，宽的透光范围(190～3500nm)，宽的相位匹配区间(406～3500/nm)，高的激光损伤阈值，高的光学均匀性.对Na：YAG和Nd：YLF激光可实现二、三、四和五次谐波发生，它是在国际上应用最多的一种紫外非线性光学晶体材料.

(2) 三硼酸锂(LiB_3O_5)晶体，简称LBO晶体.LBO晶体的突出优点是：宽的透光范围，高的光学均匀性($\delta n\approx10^{-6}/cm$)，高的激光损伤阈值($18.9GW/cm^2$)，宽的接收角和小的离散角，在宽的波段范围内可实现Ⅰ型和Ⅱ型非临界相位匹配(NCPM)，可用于Nd：YAG，Nd：YLF激光二倍频、三倍频.LBO晶体是一种宽带可调谐的光参量振荡(OPO)和光参量放大(OPA)极优异的材料.近年来，使用激光半导体二极管(LD)泵浦Nd：YAG，Nd：YVO_4，

Nd:YLF 晶体，并使用腔内倍频技术和 LBO 倍频晶体已经可取得瓦级红、绿、蓝(RGB)三基色的相干光输出，这一研究结果对实现大屏幕彩色激光显示器的实用化及商品化将起到开拓作用. LBO 晶体无疑地是当前最为优异的非线性光学晶体材料之一，在国际上号称为“中国晶体”.

(3) 三硼酸铯(CsB_3O_5)晶体，简称 CBO 晶体. CBO 晶体是继 LBO 晶体之后，于 20 世纪 90 年代初期而又发现的一种新型紫外非线性光学晶体. CBO 晶体只有一个非零的非线性光学系数，$d_{14}=2.7\times d_{36}$(KDP)，透光范围为 167～3000nm，此种晶体可实现 Ⅰ，Ⅱ 两型 1064nm 的倍频和三倍频. 它与 LBO 晶体相比，潮解性较大.

(4) 三硼酸铯锂($CsLiB_6O_{10}$)晶体，简称 CLBO 晶体，此种晶体是在研究 LBO 和 CBO 两种晶体基础上发现的新型硼酸盐紫外非线性光学晶体. CLBO 晶体的截止波长为 180nm，比 BBO 晶体的截止波长 190nm 要短，对 Nd：YAG 激光能够实现四和五倍频. CLBO 晶体属同成分熔融，采用熔体提拉法可获得大尺寸透明单晶，它是一种有发展前途的紫外非线性光学晶体材料. CLBO 晶体的潮解性较严重，如何解决好此种晶体的防潮问题，是实现 CLBO 晶体能否得到广泛应用的关键因素.

(5) 深紫外非线性光学晶体. $KBe_2BO_3F_2$ 晶体，简称 KBBF 晶体. KBBF 晶体是运用阴离子基团理论在无机单晶数据库找到的深紫外非线性光学晶体，它具有宽的透光范围，从 155～3800nm，有适中的双折射率(Δn). Δn 为 0.07 与 0.077 之间，能够对波长为 1.064μm 的 Nd 离子激光器实现六倍频激光输出. KBBF 晶体的基本结构基元为 BO_3 三角形基团和 BeO_3F 四面体基团. 基团间形成了无限二维平面网络，层与层之间通过 K 与 F 的离子键相联，层与层之间键合力甚弱，正因为这样，KBBF 晶体具有强烈地层状生长习性，晶体很难长厚，且不易加工，易于解理，故难以实用化. 随后，陈创天等应用阴离子基团理论方法，在保持 KBBF 晶体有利构型的前提下，设计和合成了一系列结构和性能与 KBBF 晶体

类似，而又克服了层状生长习性的晶体，诸如：$Sr_2Be_2B_2O_7$ (SBBO)，$Ba_2Be_2B_2O_7$ (TBO)，$BaAl_2B_2O_7$ (BABO) 和 $K_2Al_2B_2O_7$ (KABO)晶体等. 这些晶体的基本结构基元都是 BO_3 三角形基团和 BeO_4 或 AlO_4 四面体基团. BO_3 基团平行排列，与 BeO_4 或 AlO_4 基团共用氧原子形成无限平面二维网络，层与层之间通过四面体基团中不在平面网络的氧原子以共价键相连. 这样，不仅保持了晶体双折射率(Δn)适中，消除了层状生长习性等. 尤其是 KABO，BABO 晶体，以 Al 原子取代了 Be 原子，变成无毒原子的晶体，晶体易于生成体块晶体. 其中 KABO 晶体可能是最先达到实用的晶体.

2.1.2 电光晶体[17~20]

从线性电光效应的发光机制来看，电光晶体发光仍然是非线性电极化过程. 从这个意义上来讲，电光晶体完全可归属于非线性光学晶体的研究范畴.

电光晶体在现代光学和激光技术中有很重要的应用. 电光晶体主要用于快速光快门、Q 开关、振幅调制器、相位调制器、电光偏转器等方面，这些电光器件的应用，提高了激光器的性能，扩大了激光的应用范围，促进了激光技术的发展.

电光技术在 20 世纪 70 年代处于大发展时期. 已发现的主要的电光晶体材料有：磷酸二氘钾(DKDP)、铌酸锂(LN)、钽酸锂(LT)、钽铌酸钾(KTN)、氯化亚铜(CuCl)和磷酸钛氧钾(KTP)等晶体.

(1) 磷酸二氘钾(DKDP)晶体. 生长 DKDP 晶体的传统方法，多采用重水(D_2O)溶液缓慢降温法，在晶体生长过程中，由于同位素(H-D)效应的影响，易于出现单斜相杂晶，这样就给生长四(正)方相电光晶体带来了一定的困难，而且晶体生长速度慢，生长周期长. 新近已有较成熟的报道，可采用快速法生长优质大尺寸 DKDP 晶体. 这种晶体易于潮解，因此在晶体加工时，所要求的工艺技术条件较高. 多年来，DKDP 晶体一直是得到广泛应用的电光晶体，也是激光频率转换较好的材料.

(2) 铌酸锂(LN)和钽酸锂(LT)晶体,20 世纪 70 年代,对生长大尺寸 LN 和 LT 晶体,在国际上已取得了突破性进展,采用熔体提拉法,均可生长出大尺寸单晶. 此两种晶体主要用于光波导、声表面波、光开关和电光调制器等方面.

LN 晶体的最显著的缺点是,光损伤阈值太低. 20 世纪 80 年代末,通过高掺 MgO 的 Mg:LN 晶体,把光损伤阈值提高到 $100MW/cm^2$ 量级,但作为电光晶体材料来使用时,仍然具有较高的半波电压,因而在使用时仍受到一定的限制. 新近为了克服 LN 晶体的本征缺陷,采用改进的熔体提拉法来生长化学计量比 LN 晶体,在国内外已成为研究热点,并初见成效.

(3) 钽铌酸钾($KTa_xNb_{1-x}O_3$)晶体,简称 KTN 晶体. KTN 晶体的电光系数较大,半波电压也较低,透光波段也较宽,电光调制效果较好,因此,它是一种有发展前景的电光晶体材料. 但生长优质大尺寸的 KTN 晶体目前尚未完全过关.

(4) 氯化亚铜(CuCl)晶体,最显著的特点是,透光波段宽(0.4~20.5μm),它主要用在 10.6μm 的红外波段的调制器上. 早期使用的氯化亚铜晶体大多是从熔体中直接生长出来的,晶体尺寸有几个立方厘米大小,在温度为 407℃时有一个相变点,当温度高于 407℃时,晶体结构属于纤维锌矿结构型;在 407℃以下时,转变为闪锌矿结构型,这个相转变使晶体内部产生严重的应变,进行晶体退火,也很难完全消除. 晶体若采用凝胶法来生长,虽然能够得到高光学质量的 CuCl 晶体,但很难生长大尺寸的晶体. 另外,氯化亚铜晶体还可采用坩埚下降法生长,加入少量的助熔剂(20% KCl),可使 CuCl 晶体的相转变点降低到 407℃以下,使晶体的内应力减少.

由于生长高光学质量、大尺寸 CuCl 晶体的困难,因此,便阻碍了该种晶体的应用与推广.

(5) 磷酸钛氧钾(KTP)晶体. KTP 晶体是性能最为优异的激光变频晶体材料之一,同时它也是性能优良的电光晶体材料,对此种晶体研究得最为深透.

当前，在电光晶体材料中，KTP 晶体的电光品质因数 $Q(Q=n^3\gamma/\varepsilon$，$n$ 为晶体的折射率，γ 为电光系数，ε 为介电常数）为最高. 20 世纪 80 年代，人们采用离子交换技术成功地制成高光学质量的 KTP 波导，并发现用 Rb^+，Cs^+，Tl^+ 等离子进行对 K^+ 离子交换时，这些离子沿 KTP 晶体 z 方向的扩散系数要比沿 x-y 平面的大几个数量级. 要想得到边界清晰的波导，必须使用 z 切 KTP 基片. 对于波导的深度则取决于 KTP 衬底的电导率. 为了改进光波导的均匀性和减少衬底电导率的变化而带来的影响，在用作离子交换的单价硝酸盐中加入离子尺寸相当的两价离子，诸如：Ba^{2+}，Sr^{2+} 等，制得了在深度方面也被限制得很好的波导.

KTP 晶体在电光应用的方面，不仅是一种优异的光波导材料，同时也是一种性能优良的电光调制器材料. 采用 KTP 晶体制成的振幅电光调制器，可用作 Nd：YAG 激光系统的 Q 开关，这种 KTP 晶体电光调制器还适用于高平均功率（$3kW/cm^2$）的激光系统以及中红外波长（2.02μm 和 2.9μm）. 在过去较长时间阶段，作为电光器件所用的 KTP 晶体均采用水热法生长的，但用水热法生长的 KTP 晶体，并不是晶体的所有部位的光学质量都能满足应用要求，而且水热法生长的 KTP 晶体的价格比常用作电光 LN 材料贵得多，尽管 KTP 晶体制成的电光器件性能比 LN 晶体制成的好得多，但推广应用受到了价格的限制.

采用高温溶液法（也称为助熔剂法）生长的 KTP 晶体，由于电导率太大，约为 $10^{-7}/\Omega\cdot cm$ 数量级，不能应用，水热法生长的 KTP 晶体的电导率一般在 $10^{-9}\sim10^{-11}/\Omega\cdot cm$ 数量级，不存在电导率过大的问题. 采用高温溶液法生长的 KTP 晶体，由于晶体的电导率太大，无法用于电光器件方面. 北京人工晶体研究所对如何降低 KTP 晶体的电导率问题，多年来进行了大量的研究工作，找到了解决的办法，终于将高温溶液法生长的 KTP 晶体的电导率降低了 3 个数量级，达到 $10^{-10}/\Omega\cdot cm$，使其所生长的 KTP 晶体的电导率达到了制造电光器件技术指标要求. 以便将低电导率 KTP 晶体电光器件逐步推向产业化.

总的看来，人们发现的电光晶体的品种虽然不少，但真正能满足各种技术并符合指标要求的却为数不多，而且现在能使用的晶体大多是些较古老的人工无机晶体，当前人们虽然对有机聚合物电光材料进行了大量研究，但尚未能达到实用化的要求.

2.1.3 光折变晶体[21~24]

光折变现象是人们在20世纪60年代中期发现的一种新奇的光学现象.光折变晶体大多是电光晶体，并且具有光电导性质.可以说，光折变晶体是集电光效应和光电导效应于一身，从而表现出一系列新奇的光学现象.光折变晶体是一类弱光非线性光学晶体材料，扩大了非线性光学晶体材料的研究领域，可用弱光来研究非线性光学.

光折变效应的发现，首次来自强激光照射LN晶体所产生的光致损伤，但这种损伤不是永久性的，也不是不可逆的，已损伤的LN晶体，只要在200℃温度下加热几个小时，再冷却至室温，或用均匀光照一段时间等方法，均可使损伤消除或复原.用弱光长时间照射晶体，同样会产生损伤，损伤的强弱与照射光的功率与时间乘积成正比例.

光折变晶体研究的驱动力主要来源于两个方面，其一：利用光折变晶体只需要低功率激光，就可在室温下进行多种不同光信号处理和运算.从更广的意义来讲，对光折变晶体研究的驱动力在于并行计算的需要，当有大量数据要处理时，或要求在一定时间内完成目前超级数字计算机难以胜任的计算任务时，只有求助于光折变器件，新颖而独特的光折变器件的结构简单、紧凑、成本低.光折变晶体现已初步实现的效应有：矩阵反演、光束消除、光束合并或锁定、关联存储器、定时干涉测量、阈值检验、卷积/相关、边缘加强、差分/积分、全息存储、波长转换、光学限幅、非相干-相干转换、光束转向控制以及射频信号相关等.其二：光折变晶体的非线性光学系数非常高，实验中可以产生许多新过程和新现象.用光折变晶体和连续调谐激光器已做成增益因子高达4000的光学放大器，已

实现了自起动，不需要外来泵浦光束的自泵浦相位共轭器等. 正因为有以上所述的各方面的优点和应用，使得人们在近几年来对光折变晶体的研究倍加重视. 因此，光折变晶体在研究非线性光学晶体领域中占有独特的地位，并已初步地形成了光折变非线性光学学科.

经过近 40 年的研究，人们所发现的光折变晶体大致可分为四种类型，即铁电体氧化物、非铁电体氧化物、半导体型和有机光折变晶体等四种类型.

1. **铁电体氧化物光折变晶体** 此种类型的光折变晶体是一类非常重要的光折变晶体材料.

(1) 钛酸钡($BaTiO_3$)晶体. $BaTiO_3$ 晶体是人们最早发现的铁电体，也是人们研究较深入地光折变晶体. $BaTiO_3$ 晶体具有多种相变结构，从高温到低温要经历 5 次相变过程，只有在 120℃以下属于正方(四方)晶系的 $BaTiO_3$ 晶体才具有铁电性，亦即才能成为光折变晶体.

20 世纪 80 年代末，由于对光折变效应研究的需要，在国际上竞相研制优质大尺寸 $BaTiO_3$ 晶体，中国科学院物理研究所采用顶部籽晶法，以过量的 TiO_2 为自溶剂，生长出直径为 2.0～3.0cm，厚度为 1.5～2.5cm $BaTiO_3$ 晶体，晶体尺寸和质量均达到国际商品化技术指标，随后又研制成功 Ce:$BaTiO_3$ 晶体，提高了 $BaTiO_3$ 晶体自泵浦相位共轭效应，这种创新晶体在高科技领域中有更重要的应用.

$BaTiO_3$ 具有优良的电光性能和大的光折变效应. 对$BaTiO_3$晶体进行还原处理，有助于提高光折变灵敏度和响应时间.

(2) 铌酸钾($KNbO_3$)晶体，纯的 KN 晶体具有优良的电光、倍频、压电等性能，掺入 Fe 的 Fe∶KN 晶体为优良的光折变晶体. 20 世纪 80 年代末，北京人工晶体研究所采用顶部籽晶泡生法生长出优质大尺寸 Fe∶KN 光折变晶体，晶体经退火处理后，在室温下的光折变性能是：自泵浦共轭反射率高达 70%，响应时间小于 3ns，衍射效率达 90%，增益为 70%，吸收系数为 1.1%，光折变

性能甚为优异.

(3) 铌酸锂($LiNbO_3$)晶体. LN 晶体是人们发现的最早光折变晶体. 采用熔体提拉法较易于获得高质量大尺寸单晶体. 多年来,人们对 LN 晶体的光折变性能的研究,主要集中在掺质 LN 晶体上面,LN 晶体掺入 Mg、Fe 离子后,便成为高分辨率全息存贮晶体材料. 哈尔滨工业大学和南开大学对 LN 光折变晶体均进行了大量研究工作,研究了掺质 LN 晶体生长、机制与应用,获得了优异的研究成果.

(4) 钽铌酸钾($KTa_xNb_{1-x}O_3$)晶体. KTN 是 $KNbO_3$ 和 $KTaO_3$ 的固溶体,KTN 晶体的电光系数高达 1400×10^{-12}m/V,在铌酸盐类晶体中为最大的. KTN 晶体属于钙钛矿型结构,它从高温到低温存在着从立方($m3m$)→正方($4mm$)→斜方($mm2$)→三方($3m$)三次相变过程,其相变温度随其组成 Ta/Nb 含量比而变化. 随着 Ta/Nb 比值的不同,在室温下可处于立方、正方和斜方相. 室温下为正方相的 KTN 晶体,一般是 90°和 180°的多畴晶体,通过施加外电场等方法可使其单畴化. 正方相晶体的电光系数 γ_{12},γ_{33},γ_{42}数值随晶体的组分不同而发生变化. 由于 KTN 晶体存在着多次相变,生长优质大尺寸晶体,在工艺技术上遇到相当困难,正因为这样,对这种晶体的光折变性能测量的数据,到目前为止,仍报道的甚少,此也是该种晶体能否开发实用于光折变器件的关键.

(5) 铌酸锶钡($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$)晶体,简称 SBN 晶体($0.75\geqslant x\geqslant0.25$). SBN 晶体具有钨青铜型结构,具有较大的电光效应,并且能够通过调节晶体组成来改变电光效应的强度;晶体内部结构存在的本征缺陷,允许引入多种掺质中心来增强其光折变效应. 此种晶体采用熔体提拉法,可生长出优质大尺寸晶体. 晶体的自发极化强度与双折射率(Δn)也比较大,从理论上推算,这种晶体的光折变效应比 $BaTiO_3$ 和 $KNbO_3$ 晶体的光折变效应更大. 人们已经在 SBN 晶体中获得了高灵敏度的全息存贮性能.

(6) 铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)晶体,简称 BNN 晶体. BNN 晶

体也是最早发现的具有光折变效应的晶体. BNN 晶体在 580℃以上以高温顺电相存在,晶体具有正方对称性(4*mm*). 在 580~300℃之间 BNN 晶体为铁电相,属正方晶系(4*mm*). 在 300℃以下亦为铁电相,属斜方晶系(*mm*2). 由于此种晶体存在着多次相变,生长优质大尺寸晶体也存在一定的困难. 此种晶体具有较好的电光性能,但光折变灵敏度较低,因此,近年来,对这种晶体的光折变研究报道很少.

(7) 铌酸锶钡钾钠[$(K_yNa_{1-y})_a(Sr_xBa_{1-x})_bNb_2O_6$]晶体,简称 KNSBN 晶体. KNSBN 组成中 a,b,x,y 都是组分调节因子. KNSBN晶体的组成虽然比较复杂,但可采用熔体提拉法生长,而且生长速率快,晶体质量高,这与其他光折变晶体相比,具有显著的优点. 掺 Cu 的 Cu:KNSBN 晶体不仅具有很高的光折变灵敏度,而且不退极化. Mn:KNSBN 晶体、Ni:KNSBN 晶体均具有较快的光折变响应时间. 掺质 KNSBN 晶体具有较大的可容忍性,多价态的过渡金属离子和稀土离子均可掺入 KNSBN 晶体,花样甚多. 山东大学晶体材料研究所对此种晶体系列作了大量研究工作,其中包括晶体成分配比、掺稀土和过渡金属离子对 KNSBN 晶体的光折变灵敏度和响应时间的影响等,并确切证明了 KNSBN 晶体是一种性能优异的铁电体型光折变晶体材料.

2. 非铁电体氧化物光折变晶体　非铁电体氧化物光折变晶体主要包括硅酸铋($Bi_{12}SiO_{20}$)晶体,简称 BSO 晶体、锗酸铋($Bi_{12}GeO_{20}$)晶体,简称 BGO 晶体和钛酸铋($Bi_{12}TiO_{20}$)晶体,简称 BTO 晶体. 这些晶体均属于光导型光折变晶体材料,具有很快的响应速度,通常采用外加直流或交流电场可增强其光折变灵敏度,此类晶体的点群为 $Td—\bar{4}3m$,无外加电场时,晶体为各向同性体,但在外电场作用下变成各向异性体,表现出双折射(Δn)现象. 此类型晶体可采用熔体法生长,可获得高质量大尺寸单晶体.

中国科学院上海硅酸盐研究所对此类晶体的生长和性质作了大量的研究工作,并获得了丰硕的研究成果.

3. 半导体型光折变晶体　在Ⅲ-Ⅴ和Ⅱ-Ⅵ化合物半导体或

半导体量子阱材料中均已观察到光折变效应. 诸如,掺 Cr 的 Cr:GaAs. 掺 Fe 的 Fe:InP 和掺 V 的 V:CdTe 等晶体中均已观察到了光折变效应,这些半导体型光折变晶体均是良好的光导体,光折变响应速度快,但它们的电光系数很小,利用外加电场,可获得较强的光折变效应.

利用分子束外延技术可获得半导体量子阱光折变材料,如:GaAs/AlGaAs 多量子阱材料,此类材料具有大的电荷迁移率和快的光折变响应速度,其突出的优点是它具有大的二次电光效应,弥补了半导体材料线性电光系数小的缺点.

有关半导体及其量子阱光折变材料的研究,尚属于探索阶段,距实际应用尚有一段距离.

4. *有机光折变晶体* 在 20 世纪 90 年代初,光折变材料主要集中在无机晶体材料上. 1990 年瑞士联邦理工学院的研究者才首次报道了 TCNQ:COANP 有机光折变晶体. 但此种晶体的光折变性能并不是很理想.

1991 年人们发现了有机聚合物具有较优异的光折变效应,从而广泛地受到人们的重视.

当前有机光折变材料的研究大多集中有机聚合物方面. 相对于无机与有机晶体而言,有机聚合物的掺质和人为设计、改性是相当易行的,而且聚合物易于制备成各种厚度的薄膜结构和多层膜叠加形成的体块材料. 聚合物的非线性可以通过掺入生色团在外场极化下产生. 光折变效应对材料所要求的光电导特性可以由光电导聚合物来提供. 正因为聚合物作为光折变材料的研制对象,具有许多优点,现已变成为最有吸引力的研究方向与课题.

2.1.4 激光自倍频晶体[25]

激光自倍晶体是以倍频晶体为基质,掺入激活离子(如:Nd^{3+},Yb^{3+},等),经泵浦后所产生的激光,通过自身进行倍频的复合功能晶体. 激光自倍频晶体首要的条件是无对称中心,这是异于一般的激光晶体.

激光自倍频晶体最早是在非线性光学 LN 晶体中掺入 T_m^{3+} 离子成功地实现了激光自倍频运转，从而开辟了这一新的研究领域，随后又研制成功了 Nd:Mg:LN 激光自倍频晶体. 20 世纪 80 年代发现了 $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$(简称 NYAB)激光自倍频晶体，采用激光二极管(LD)泵浦 NYAB 晶体，已实现了连续和调 Q 自倍频运转. 发展到 20 世纪 90 年代，出现了 Nd: $GdCa_4O(BO_3)_3$ (Nd:GdCOB)晶体激光自倍频运转，随后又出现了 Nd: $YCa_4O(BO_3)_3$(Nd:YCOB)激光自倍频晶体. 当前山东大学晶体材料研究所已研制出 $Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$(Yb:YAB)激光自倍频晶体，采用 LD 泵浦，以 11W 的输入功率，可获得最大输出自倍频绿光可达 1.1W，转换效率为 10%左右.

总的来看，激光自倍频晶体将激光性能与非线性光学性能复合为一体，以便制成激光自倍频激光器，使其紧凑、易调整、价廉等优点，但现在还没有一种激光自倍频晶体成为通用商品而廉价出售，其主要原因是晶体质量还没有过关的缘故.

2.1.5 有机非线性光学晶体[24,26~29]

有机化合物种类之多，有机分子结构变化的多样性，是无机化合物所不能比拟的，有机化合物晶体结构的对称性一般较低，结构基元为有机分子，分子内部的键是具有饱和性和方向性的共价键，分子间的键一般为较弱的 van der Waals 键和氢键. 根据晶体结构以及电子衍射、分子光谱等便可得到有机分子的键型、键长和键角等结构数据. 在一般情况下，在不同有机分子中，共价键键长的守恒性很好，有机分子的键角也具有一定规律. 有机分子在构成晶体时，也力求堆积得最紧密，分子与分子相互作用时，往往是一个分子的凸起部分尽量和另一个最靠近的分子凹下部分相互穿插在一起，这称为“分子的可剪裁性质”，以便所形成的晶体内能最小，从而成为最稳定的状态而存在. 由于有机分子晶体中分子与分子之间为 van der Waals 键和氢键，其相互结合力是较小的，因此，有机晶体的熔点较低，硬度较小，物理化学稳定性不如无机晶体的.

人们最早研究的有机非线性光学晶体是：甲酸盐类晶体，其中包括一水甲酸锂[$(HCOOLi) \cdot H_2O$]、甲酸钠($HCOONa$)、甲酸锶[$(HCOO)_2Sr$]和二水甲酸锶[$(HCOO)_2Sr \cdot 2H_2O$]等晶体.

20 世纪 70 年代发现了尿素[$CO(NH_2)$]及其衍生物等晶体. 20 世纪 80 年代找到了 L-精氨酸磷酸-水化合物[$(NH_2)_2CNH(NH_3)COOH_2PO_4$]晶体，简称 LAP 晶体，它是一种性能优良的非线性光学晶体. 氘化后，变成 DLAP 晶体. LAP 晶体吸潮性比 KDP 晶体的小，化学稳定性优良，易于加工使用. DLAP 晶体在 1.06μm 处吸收仅为 0.02cm^{-1}，接收角度为 KDP 晶体的 1/2，非线性光学系数约为 KDP 晶体的两倍，LAP 和 DLAP 晶体的抗光损伤阈值是目前可用于强激光倍频晶体中较高的. 采用水溶液法可生长出优质大尺寸 LAP 和 DLAP 单晶体.

早在 1968 年 Davydov 等首次提出了有机非线性光学晶体分子工程学的观点以后，这一观点后来又被 Chemla，Ouder 和 Zyss 等进一步发展、完善，提出了有机非线性光学效应的电荷转移理论模型. 根据此一理论模型，首先使得对易于发生电荷转移的具有施主和受主电子基团的芳香族化合物进行了较系统的研究，随后，在国际范围内发现了一系列有机非线性光学晶体，诸如：*m*-取代苯衍生物、硝基芳香族化合物、硝基苯、施主-受主芳香族化合物、硝基吡啶、极化烯烃类、碳水化合物、氨基酸类、杂环化合物、西佛碱衍生物、查尔酮(Chalcone)等晶体.

有机非线性光学晶体具有高的非线性光学系数，但是其双折射率过大，接收角小以及非线性光学系数与透光波段间的矛盾，加之熔点低、易潮解等原因，大大地阻碍了它的应用.

近年来，对有机非线性光学晶体的应用，人们主要注意力在半导体激光器(LD)直接倍频方面. 3-甲氧基-4-羟基-苯甲酸($C_8H_8O_3$)晶体，简称 MHBA 晶体，可作为半导体激光器直接倍频的晶体. 选择适当的有机溶剂和工艺，可生长出光学质量大尺寸 MHBA 晶体，直接用半导体激光器已实现了基频光在 817nm，810nm 和 809nm 的倍频，获得了稳定的紫外光输出.

金属有机络合物(配合物)非线性光学晶体,可以说是集无机与有机非线性光学晶体于一身的复合型晶体,这种新型半有机非线性光学晶体,已在硫脲体系中,将较小的共轭体系和金属离子(Cd,Pb,Co,Hg,Zn 等)相络合,并接上一种或两种其他原子构成了一系列非线性光学晶体,诸如:$Cd(H_5N_3S)\ Cl_2H_2O$,$Cd(C_4HgN_2S)_3Cl_2$,$Hg(C_4HgN_2S)_3Cl_2$ 等有机金属络合物晶体,这些晶体都具有较优良的非线性光学性能.

有机聚合物非线性光学材料具有比无机晶体高 1～2 数量级的非线性光学系数,大的光损伤阈值(可达 GW/cm^2)和超快的响应时间(亚皮秒至飞秒)等优点,而且高聚合物分子的多变性,易于实现分子的"剪裁"或"嫁接",这些优点是无机晶体材料难以比拟的. 近年来,在国际范围内,对有机聚合物非线性光学材料的研究已成为研究的热点,现已在极化聚合物实用化方面,特别是对非线性光学系数以及其取向稳定性相关问题已取得了较大的进展,但在实际应用方面,还存在一些急待解决的问题,诸如:作为实际应用的电光聚合物器件,是采用波导结构实现的,大的波导传播损耗问题、极化取向后较大分子尺寸的聚合物的强双折射所造成的许多微畴结构等问题. 当前尚未能发现一种能同时满足所有实用性能要求的聚合物非线性光学材料.

综上所述,自 20 世纪 60 年代激光技术问世以来,各类非线性光学晶体材料的先后出现,对光电子技术的发展起到了重要作用. 但实际上得到广泛应用的非线性光学晶体大都是无机晶体,并以无机盐类晶体为最多,相比之下,有机晶体能够得到实际应用的为数很少.

2.1.6 非线性光学晶体材料发展展望[30]

从现有的非线性光学晶体材料的发展概况来看,晶体的透光波段大多只适用于从紫外—可见—近红外区波段,对于深紫外、红外-远红外的变频晶体、新型电光、光折变晶体研究得较少. 目前所使用的非线性光学晶体几乎全是无机晶体,有用的有机非线性光

学晶体只占少数.鉴于上述发展情况，下述几个方面的研究工作有待进一步加强研究.

1. *红外波段、尤其是远红外波段非线性光学晶体材料*　此种类型晶体主要应用领域之一，将是用于可调谐红外参量振荡方面，研究重点应针对透光波段范围宽的可调谐高阈值晶体.当前，氧化物型非线性光学晶体，由于晶格的吸收，而使用波长仅限于小于5μm 的晶体，能用于宽带红外参量振荡器的晶体为数甚少.虽然半导体型非线性光学晶体，诸如：$AgGaS_2$，$AgGaSe_2$，…，Cds，CdSe等晶体的透光波段宽，但这些晶体的生长工艺技术尚未过关，大都存在光损伤阈值低，晶体生长容易引入晶格缺陷，目前还没有一种十分理想的实用化红外非线性光学晶体材料出现.看来运用晶体结构与性能间相互关系，采用分子工程学方法，探索具有高光损伤阈值的红外波段（10～20μm）的非线性光学晶体是十分需要的.

2. *真空紫外非线性光学晶体*　五硼酸钾（$KB_5O_8 \cdot 4H_2O$）晶体的紫外截止波长为 165μm，它是一种真空紫外光的倍频晶体，但它的一个致命弱点是非线性光学系数太小，仅为 KDP 晶体的1/10. BBO 晶体的倍频系数为 ADP 晶体的 3～5 倍，透光波段为189～3500nm，它直接倍频产生的最短波长为 204.7nm，它是目前有实用价值的用途也最广的紫外非线性光学晶体.随后 LBO 晶体的紫外吸收区可达 187.7nm、CBO 晶体的紫外区截止波长为167nm，CLBO 晶体的紫外区截止波长为 180nm，均为较优越的紫外非线性光学晶体，但它们的紫外区截止波长都还不够短.后又发现了 $KBe_2BO_3F_2$（KBBF）晶体，它在紫外区的截止波长为 155nm，但此种晶体具有强烈的层状生长习性，很难生成体块晶体.随后又发现了一系列紫外非线性光学晶体，诸如：SBBO 晶体（截止波长为 165nm）、TBO 晶体（截止波长为 165nm）、KABO 晶体（截止波长为 180nm）和 BABO（截止波长为 180nm）晶体等.从目前研究的情况来看，由于 KABO 晶体不仅光学均匀性好，而且无毒，并易于生长成体块晶体，有望优先走向商业化的道路.

3. **新型电光和新型光折变晶体** 当前得到应用的电光晶体，大多都是较古老的人工晶体，在探索新型的电光晶体过程中，尚缺少理论指导.但探索这种新型晶体比探索变频晶体少了两种限制条件：一、不需要考虑光波的相位匹配所要求的晶体结构最佳化的问题；二、晶体所需要的透明窗口减少到一种波长.这样对探索新型高效的电光晶体形成了较为有利的条件.当前，人们对有机高分子聚合物电光材料研究有了较大的进展，合成出一些生色团嫁接于主体聚合物中，并对极化聚合物作了大量研究，但作为实用的电光材料，尚有一定差距.

人们过去多从现有的电光晶体来寻找光折变晶体，诸如 $BaTiO_3$，$LiNbO_3$，GaAs 等晶体.实践已证明，从各类现有的电光晶体中来寻找光折变晶体是一种有效而可行的途径，但缺少预见性的理论推断.光折变效应是一种复杂的非线性光学现象，还缺少定量的理论解释，今后不仅要对新型光折变材料进行探索，其中不仅包括对无机、有机晶体和高分子聚合物光折变材料的深入探索，而且还应开展光折变理论方面的研究.

4. **激光自倍频晶体** 对激光自倍频晶体已有几十年的研究历史，发现了一些激光自倍频晶体，但到目前为止，尚没有一种激光自倍频晶体大量的走向商业化的道路，今后应在已取得的研究成果基础上，进一步开展研究，使其一种或多种自倍频晶体成为商品而批量的出售.

§2.2 优质非线性光学晶体生长

优质非线性光学晶体可以说是晶体生长科学与技术的集中体现.非线性光学晶体的所有应用，都要求晶体具有高光学质量，如何生长高光学质量体块非线性光学晶体，并使其走向商品化，这是一个较复杂的技艺问题，涉及的面甚广；同时也存在着许多晶体生长理论需要认真的加以研究.

2.2.1 晶体生长的必要条件[31]

非线性光学晶体属于当代新型材料，对发展高新科学技术发挥着越来越重要的作用，并且对晶体质量的要求也越来越高，这就必然地联系到生长优质非线性光学晶体的必要条件问题.

1. *晶体原料* 生长优质体块晶体所采用的晶体原料必须是高纯度. 硅(Si)单晶生长就是一个典型例子. 硅单晶的高完整性，其主要原因来源于硅原料的高纯度，从而大大地促进了半导体电子器件与光电子器件的迅速发展，促成了半导体晶体材料现已成为发展当代信息产业的基础工业. 同样，非线性光学晶体材料也必须避免一切有害杂质对其光学性质的影响.

2. *晶体生长设备* 优质非线性光学体块晶体，不论是从熔体中生长或从溶液中生长，都要求晶体生长设备具有高稳定性、高精密度、高自动化程度，并能根据晶体生长习性，随时灵活可调、长期运行稳定可靠等性能，这样就使晶体生长设备真正成为集光、机、电、流体等为一体机电的专业设备，从而将生长设备与晶体生长工艺紧密地结合在一起.

3. *晶体生长工艺技术* 晶体生长应属于高新技术. 根据晶体生长的基础理论知识和晶体生长习性，所设计的晶体生长工艺流程应当全面合理、周密. 工艺技术操作应当严谨和一丝不苟. 观察晶体生长现象逼真和记录真实. 对所采用的籽晶，经精选后再精密加工，力求避免一切污染和损伤产生等.

4. *晶体生长环境* 要具有极清洁的生长环境，并要纯化环境，避免一切污染源再次发生，避免在晶体生长全过程中可能发生的二次污染等问题.

2.2.2 晶体生长方法[32]

非线性光学晶体，无论是无机晶体或有机晶体，一般多从溶液或熔体中生长的体块单晶体. 但两者的生长原理是有所差别，并各有特点的.

1. *从溶液中生长晶体*　从溶液中生长晶体可分为三种方法，即水(重水)溶液法.水热法和高温溶液法.现仅简要地对此三种方法作下述一般介绍.

(1) 水(重水)溶液法.从水溶液中生长晶体是一种古老的方法.其基本原理是将晶体原料(溶质)溶解在溶剂水中，采用适当措施使溶液达到晶体生长所适宜的过饱和状态，晶体生长的驱动力来源于溶液的过饱和度.水溶液法生长晶体最大的优点，在于容易生长成晶形完整光学均匀性优良的大尺寸单晶.近年来，人们出于和平利用原子能源的考虑，为发展激光惯性约束核聚变(ICF)，开展了强激光频率转换大尺寸晶体快速生长的研究，对非线性光学晶体性能的要求如下：(a)高光学质量的大截面积($40\times40cm^2$ 以上)单晶体.(b)高的激光损伤阈值($10GW/cm^2$ 以上).(c)具有适当的二阶非线性光学系数、电光系数.从晶体的综合性能指标和易于生成大尺寸晶体全面估量来看，惟一的选择对象只有 KDP 和 DKOP 晶体，这两种同型晶体分别是从水溶液和重水溶液中生长出来的.

从水溶液中生长晶体，简便易行，但不足之处在于，能从水溶液中生长出的优质大尺寸非线性光学晶体的品种是有限的几种.

(2) 水热法.水热法生长晶体是利用高温高压的水溶液，使那些在大气条件下不溶解或难溶于水的结晶物质，通过溶解或反应生成该物质的溶解产物，并使其达到一定的过饱和度，而使晶体生长.水热法生长晶体的关键设备是耐高温、高压、抗腐蚀的特制的立式容器——高压釜.晶体原料放在高压釜温度较高的下部，籽晶悬挂在温度较低的高压釜上部，釜内填充以一定容量和浓度的矿化剂作为溶剂介质.当高压釜容器内的溶液由于上、下部之间的温差而产生对流时，高温区的饱和溶液被输运到低温区，便形成了过饱和状态，使籽晶生长.当籽晶生长后的溶液回流到高压釜的下部时，变得不饱和，再溶解晶体原料，如此循环往复，促成了籽晶连续不断地长大.现已进行工业生产的压电水晶(α-SiO_2)和用途甚广的非线性光学 KTP 晶体在国外大都是采用水热法生长的.

（3）高温溶液法，又称为助熔剂法．此种方法与其他晶体生长方法相比，最显著的特点是这种方法适用性强，对于某种晶体材料，只要能够找到一种适当的高温溶剂（助熔剂）或混合溶剂（混合助熔剂），就能用此种方法将这种晶体生长出来．另外，非同成分熔融化合物或难熔化合物、在熔点极易挥发以及具有高温相变的晶体等，都不能采用熔体法生长，但用高温溶液法生长这些晶体却显示出独特的能力．高温溶液法生长单晶，首要的问题是选择适当的高温溶剂（助熔剂），对于高温溶剂的选择原则为：(a)对所要生长的晶体必须有足够大的溶解度，一般应为 15wt％～50wt％，同时在晶体生长温度区间，还应有适度的溶解度温度系数．(b)高温溶剂在晶体中的固溶度应尽可能的小，以避免高温溶剂作为杂质而进入晶体．(c)应具有小的挥发性、腐蚀性和毒性，不损坏坩埚（Pt 坩埚等）．(d)应尽可能具有低的熔点和尽可能高的沸点，以便有较宽的晶体生长温度范围可供选择．(e)在晶体生长温度范围内和溶液组成范围内，只有生长的晶体为稳定相．(f)采用化学方法或物理方法，易于将生长的晶体与溶剂分离．(g)高温溶剂的比重应尽可能与晶体的相近等．但在通常情况下，很难找到一种能同时满足上述各项要求的高温溶剂．只能根据相图作出具体分析，择其主要性质以满足其基本要求即可采用之．

现有人倾向采用混和溶剂，使其各个因素取长补短；或采用自熔剂，以避免其他原子或离子作为杂质而进入晶体．当前关于优选高温溶剂的问题尚缺少具体的理论指导，这关系到溶质与溶剂间相互作用的理论研究等问题．

高温溶液法生长晶体，最基本的条件是要使溶液具有一适当的过饱和度，现在最通用的晶体生长方法是采用溶液顶部籽晶缓冷法．当前，BBO，LBO 和 KTP 等几种最主要的非线性光学晶体大都是采用高温溶液法生长的．

2．从熔体中生长晶体　从熔体中生长晶体的最显著的特点是结晶物质的固体温度高于其熔点，固体就熔化为熔体，当熔体的温度低于凝固点时，熔体就凝固成固体．当温度在结晶物质的熔点

时，固-液两相可视为同成分. 因此从熔体中生长晶体，只涉及到固-液两相相变过程，在这个过程中，晶体的生长基元(离子、原子或分子)从无对称性结构的熔体通过固液界面而转变为有对称性结构的晶体.

从熔体中生长晶体的目的是为了得到高质量的单晶体. 为此，首先在熔体中引入一籽晶，然后在籽晶与熔体交界面上，不断地进行生长基元有序排列，而形成为晶体，只要籽晶-熔体交界面处的熔体温度低于凝固点时，籽晶就能够继续不断地生长，因此生长界面必须一直处于过冷状态. 晶体从熔体中生长的驱动力来源于熔体的过冷度，为了一直保持生长界面具有一定的过冷度，在熔体生长体系中要建立起一定的温度场，使其具有一定的温度梯度，因此在晶体生长过程中，热量输运对晶体生长起到支配作用. 对于掺质的晶体生长界面要避免组分过冷，以便保持固-液界面的稳定性.

从熔体中生长晶体，有多种设计的方法，但最常用的方法只有两种：其一为提拉法，又称为 Czochralski 法. 其二为坩埚下降法，又称为 Bridgman-stockbarger 法. 此两种方法各有优点，可根据具体的实际要求，而加以挑选.

(1) 提拉法. 提拉法是制备优质大尺寸和特定形态单晶的最常用最重要的一种方法，当前电子学、光学和光电子学等现代科学技术应用所需要的单晶，诸如：GaAs，Ge，Si，Nd：YAG，LN，LT 等优质大尺寸单晶，大多采用提拉法生长的. 这种生长方法的优点是：(a)晶体生长过程中，易于观察晶体的生长情况. (b)使用定向籽晶和缩颈工艺技术，可获得完整性优良的具有一定取向的单晶. (c)晶体在熔体的自由表面处生长，而不与坩埚接触，避免了在坩埚壁上的寄生晶核产生. (d)提拉法与溶液法相比，最突出的优点是以较快的生长速率，生长出高质量大尺寸单晶体. 正因为提拉法具有上述这些优点，促成了晶体生长工艺与生长设备的设计、制造而有机地结合起来.

当前在国内外对提拉法晶体生长设备的改进与提高都发展很快，这种晶体生长设备是集光、机、电、流体和真空等技术为一体的

专用机电设备，此种设备采用了先进的控制技术，其中包括程序控制、计算机群控技术，大大地提高了设备的自动化程度、控温精度和晶体生长体系的稳定性等，保证了生长优质大尺寸晶体的设备条件，有力地推动了人工晶体向产业化的方向发展，大大地节省了晶体生长工作者的精力与时间.

(2) 坩埚下降法. 坩埚下降法是从熔体中生长优质大尺寸晶体的另一种重要方法，可生长各种无机氧化物功能晶体，其中包括非线性光学晶体，诸如：铌酸钾锂(KLN)、BSO、$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ 等晶体. 此种方法是将结晶原料放入特定形状的坩埚中，使其在晶体生长炉内加热熔化，然后使坩埚缓慢下降，通过温度梯度较大区域，晶体从坩埚底部(顶)开始逐渐向上推移生长. 坩埚下降法的特点有：(a)晶体的生长形状可随坩埚的形状而定. (b)可加籽晶来定向生长单晶. (c)可采用全封闭或半封闭的坩埚来生长单晶，以防止熔体或掺质的挥发. (d)适合大尺寸、多数量晶体生长，即同炉可生长多个大尺寸单晶. (e)操作工艺简单，易于实现程序化和自动化等.

坩埚下降法生长优质大尺寸单晶的关键在于工艺不断更新、坩埚材料的选择、坩埚形状和生长炉体温场的设计等.

(i) 晶体生长工艺的更新. 技术创新既是新型晶体材料发展的关键，更是形成并长期保持学科优势的根本保障. 近年来，坩埚下降法又发展了多项新工艺，诸如：多坩埚生长技术、连续供料技术、加速坩埚旋转技术(ACRT)、实时退火工艺等.

(ii) 坩埚材料选择的原则：(a)坩埚材料应与所生长的晶体材料不起反应. (b)坩埚材料的热膨胀系数应小于晶体的热膨胀系数. (c)坩埚材料与熔体应尽量没有浸蚀与粘附. (d)坩埚材料的纯度要高，以避免其杂质进入晶体. (e)坩埚材料在使用温度下，要有足够的强度. (f)坩埚材料更易于加工成型，以保证坩埚内壁有较高的平坦度与光洁度.

(iii) 坩埚形状的设计. 坩埚下降法生长单晶，可以加籽晶定向生长，也可以自发成核生长，自发成核是利用坩埚底部(顶)的圆

锥形尖角，当坩埚下降而通过炉体温度梯度较大区域时，在坩埚底部小角处先产生少数不同取向的晶核，由于晶体生长速度的各向异性，经过晶体生长几何淘汰，便导致单个单晶生长. 坩埚底部的角顶可设计成不同形状，合理地圆锥状的角度设计，有利于获得较高的单晶体成品率.

(iv) 生长优质大尺寸单晶，需要设计合适的生长炉体温度场，其中包括加热管、保温系统、坩埚结构、尺寸及其相对位置等. 构成适合单晶生长的等温熔化区、结晶温度梯度较大区、缓冷区等，还有测、控温装置、晶体生长速率控制、籽晶定向生长工艺等均需要精益求精地作出设计. 晶体生长属于高技术，通过生长实践，才能全面地掌握生长优质大尺寸单晶最佳化的生长条件与技术.

2.2.3 晶体生长的基本过程[32,33]

从溶液或熔体生长体块晶体，概括起来可分为：结晶物质的溶解或熔化、晶体生长基元的形成、晶体生长基元输运过程、晶体生长界面动力学及其生长机制等.

结晶物质的溶解或熔化，这是一个热力学相平衡和相变问题，在这方面人们早已积累了大量的文献数据，但对溶液结构或熔体结构，人们还未能得到十分明确的了解，这就给研究晶体生长过程及其生长机制的问题，带来了困难，更缺少实验方面的确切证明.

1. *晶体生长基元的形成*　长期以来，历代科学家们在论述晶体生长理论时，多把砖块或离子或原子作为晶体生长基元，来论证晶体生长过程，不联系溶液结构或熔体结构，这样对晶体生长过程及其生长机制所作出的结论，必然与实际晶体生长存在着差距. 近几年来，仲维卓等认真地考察了现存的晶体生长理论，以晶体学和晶体化学为基础，从实际的晶体生长出发，提出了晶体生长基元为负离子配位多面体的理论，所谓负离子配位多面体，即在溶液或熔体中，正离子周围被负离子所包围，构成了负离子配位多面体. 通过激光 Raman 光谱对晶体生长溶液和熔体结构的实际测量，初步证实了在溶液和熔体中确实存在着负离子配位多面体生长基元，

而且在不同的溶液浓度中，这种负离子配位多面体相互联结成不同维度的生长基元，并受晶体生长时物理化学条件的影响.

2. **晶体生长的输运过程** 晶体生长的输运过程包括热量、质量和动量输运等过程.

热量输运：从熔体中生长单晶，主要靠热量输运来实现. 生长优质单晶，在晶体生长体系中必须具有合理的温度场，晶体生长依靠体系中温度梯度所造成的局部过冷度来驱动，只要体系中存在着温度梯度，就会产生热量输运. 控制热量输运，能够对晶体生长体系提供一个适宜而稳定的温度场，这样便可保证单晶稳定而正常生长，这是从熔体中生长优质单晶的一个关键因素.

晶体生长过程中的热量输运主要通过三种方式来进行，即辐射、传导和对流三种类型，在晶体生长过程中究竟是哪一种类型的热量输运起主要作用，此必须根据具体的生长设备与工艺条件来确定. 从熔体中生长单晶的热量输运，涉及到热量输运方式、晶体生长界面的形态、熔体和晶体中温度分布和周围环境条件等，因此对这种热量输运的精确分析与计算是一种复杂的数学问题，现已借助于计算机进行计算，所获得的计算结果，有实用的参考价值.

质量输运：从溶液中生长晶体，主要靠质量输运，晶 体生长的质量输运，存在着两种最基本的不同的输运方式，即扩散和对流两种方式. 扩散是通过溶质质点(原子、离子、分子)运动来实现；对流是溶质质点伴随着流体运动而一同输运. 在实际的晶体生长输运过程中，对流与扩散起着同等重要作用.

动量输运：流体的动量输运分为自然对流和强迫对流两种最基本的输运方式. 自然对流完全是由重力场引起的. 自然对流又可分为热对流和溶质对流. 热对流的驱动力是温度梯度. 溶质对流是由溶质浓度梯度而引起的.

晶体生长时的强迫对流是由晶体转动或包围晶体的流体运动而产生的，此时热量和质量输运方式分别称为对流传导和对流扩散.

从流体动力学的观点出发，对晶体生长的输运过程，而引入边

界层概念后，对流体分为两部分，在边界层以外可以看作为理想流体，流体的运动是无摩擦的，热量输运主要靠对流而不是热传导；质量输运主要靠对流而不是扩散，因为对流是可逆过程，而热传导和扩散是不可逆过程，理想流体中不可逆过程是不存在的. 在边界层以内，由于流体存在着较大的速度、浓度和温度的横向变化，其热量输运主要靠热传导；质量输运是扩散和对流两种作用的耦合效应.

3. 晶体生长界面及其生长　晶体生长过程可以看作是生长基元从溶液或熔体中不断输运到生长界面，而后逐步地进入晶格坐位的过程. 晶体生长界面两侧，晶相一侧人们已能有较全面的理解，但液相一侧人们所了解的尚少. 晶体生长界面处于液-固相中间状态，由于人们对溶液或熔体的结构认识不足，对晶体生长基元如何通过生长界面而进入晶体内部结构的，总是存在着疑难问题有待研究解决.

晶体生长界面的稳定性与晶体生长质量密切相关. 当生长优质体块单晶体时，生长基元由液相变为晶相，必须在稳定的生长界面上发生，以便使生长基元进入晶体后排列的均匀性.

人们要想深入了解晶体是如何生长的，首先应理解晶体生长界面形态与结构及其动力学过程. 多年来，历代科学家们曾提出了多种生长界面结构模型，以便阐明晶体生长过程. 诸如：完整光滑面、非完整光滑面、粗糙面、扩散面等界面理论模型，这些理论模型对推动晶体生长理论的发展，均起到一定的作用.

现在来看，从溶液中生长晶体可认为是光滑面生长；而从熔体中生长晶体可认为是粗糙面生长. 晶体在光滑面上生长，首先要在光滑面上形成二维临界晶核，出现生长台阶后，晶体便作层状生长，循环往复，晶体便一层又一层的生长. 这在溶液过饱和度较大的情况下，易于实现. 早在半个多世纪以前，在光滑的生长界面上，开始的台阶源是从何而来？这曾经是一个引人注目的研究课题，因为在光滑界面上形成二维临界晶核后，就可出现台阶源，但根据理论计算得出，在光滑界面上形成二维临界晶核时，若从气相或溶液

中生长时,所需要的过饱和度大约在 25%~50%,但是在实验上所观察到的现象,晶体在过饱和度不到 1%就能生长,而且生长出来的晶体质量与理论计算的光滑面生长的晶体几乎没有什么差别. 为了解决这一理论与实验上的矛盾,Frank 当时考虑到晶体结构的不完整性,提出了晶体生长界面上的螺旋位错露头点可作为晶体生长台阶源,这样便可成功地解释晶体在很低的过饱和度下就能够生长的实验现象,后来在实验上完全证实了这种螺旋位错生长的存在. 螺旋位错在晶体生长界面上的露头点便可提供一个永不消失的台阶源,晶体生长基元将围绕螺旋位错露头点作旋转式的键合,而进入晶格,这样螺旋式的连续键合,将不随着生长基元一层又一层地在界面上铺设而消失,而晶体生长机制是螺旋式的连续生长. 近些年来的实验观察结果表明,除了螺型位错外,刃型位错、层错、孪晶界以及重入角等都能成为晶体生长台阶源,而促成晶体生长. 晶体的螺旋位错生长模型如图 2.1 所示.

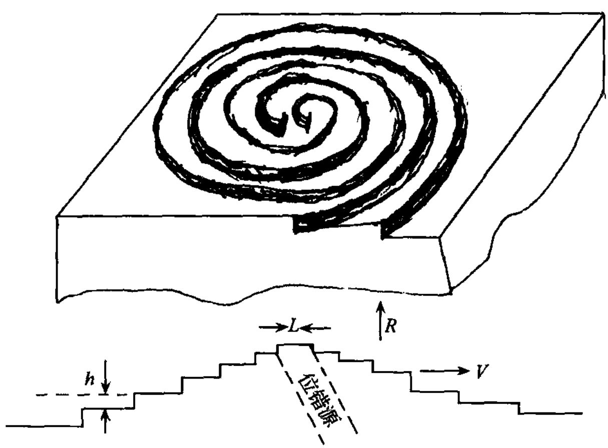


图 2.1 晶体螺旋位错生长模型.

h 为台阶高度;L 为两个位错间的距离;V 为横向平移速度;R 为纵向生长速度.

新近,Zaitseva 等[34]在快速生长特大尺寸体块 KDP 与 DKDP 晶体时,仍采用晶体生长螺旋位错理论模型来解释晶体快速生长

现象.此说明晶体生长理论对晶体生长实践起着重要作用.

2.2.4 晶体的品质鉴定[34,35,36]

非线性光学晶体材料要求晶体具有高度的完整性，但从溶液中或从熔体中生长的晶体，往往由于晶体原料不纯、仪表控温精度不够、籽晶存有缺陷或生长工艺技术操作不严等原因，在晶体中常常形成了各种不同程度的缺陷，诸如：位错、层错、杂质包藏、气泡、扇形界、散射颗粒等.这些缺陷能够吸收或散射由外来输入光的能量，从而降低了晶体的激光损伤阈值，而限制了晶体的应用范围.为此，要对所生长的晶体进行品质鉴定，以便判断晶体的使用价值与其用途.

1. 晶体的组成分析　一种晶体的组成分析，不仅要分析晶体的主要成分含量，而且同时分析晶体中所含有的杂质原子的种类和含量等.在分析测定时，除了常规的化学分析法(重量分析和容量分析)、原子光谱法、X 射线衍射分析法等外，有时还需要一些特殊的分析手段，诸如激光光谱法和 X 射线荧光光谱法等，这些特殊的分析方法，所获得的分析结果，有时更能确定晶体组成与其生长条件、晶体性能之间的关系.

2. 晶体结构的不完整性　晶体结构缺陷大多按其几何线度大小来进行分类，可分为点、线、面和体四类结构缺陷.

点缺陷：晶格空位、间隙原子、杂质原子和色心等.

线缺陷：位错.这类缺陷在晶体生长中起着重要的作用，它是晶体生长机制的一种形式.位错有两种最主要的形式，即螺旋位错和刃型位错.采用籽晶生长块体晶体时，籽晶中原有位错会向新生长的晶体中延伸，因此要优选籽晶，无位错的晶体是没有的.但位错密度要小.

面缺陷：晶粒间界、堆垛层错、扇形界、孪晶界和小角晶界等均属面缺陷.

体缺陷：散射颗粒、包裹体、气泡、镶嵌结构、网络结构等均属于体缺陷.对于非线性光学晶体材料而言，这类缺陷要力求避免.

3. *晶体结构缺陷的光学显微分析法* 研究与分析晶体结构缺陷最常用的方法为光学显微分析法，所采用的光学仪器有：偏光显微镜、相衬显微镜(phase contrast microscope)、微分干涉显微镜(differential interference microscope)、微分干涉衬度显微镜(differential interference contrast microscope)和激光层析装置等. 研究的方法有：侵蚀法(etching method)、缀饰法(decoration method)、应力双折射法和激光层析法等. 研究晶体结构缺陷最直接的方法莫过于用眼睛来观察，为了能够直接看到晶体缺陷，就要求对结构缺陷进行放大，这就要用到各种各样的光学显微镜. 各种显微镜成像的理论基础是阿贝(Abbe)提出的理论：物体在显微镜中所成的像是该物体所衍射的各级衍射光相互干涉而形成的，只有当所有的衍射光线都通过透镜参与成像，所形成的像才没有失真.

激光层析法就是把高强度的激光聚焦成细束，在透明晶体中扫描，利用晶体结构中杂质或缺陷引起的畸变场对入射光产生散射，而把晶体结构中的杂质或缺陷显示出来的方法.

4. *X 射线衍射法* X 射线衍射法主要用来研究晶体的物相鉴定、晶胞参数测量、单晶定向、晶体结构缺陷的检测和晶体结构分析等.

由于晶体对 X 射线衍射的强度和空间分布与晶体的组成和结构密切相关，因此每一种晶体都有各自独特的 X 射线衍射花样，因此可利用这些独特的衍射花样对晶体进行鉴定，以判断所生长的晶体是否是所需要的晶体以及其结构是否有变等情况.

晶胞参数是晶体最重要的结构参数，晶胞可代表整个晶体的结构特征，晶体的主要组成发生变化会在晶胞参数的变化上表现出来.

晶体点阵结构既具有均匀性又具有各向异性，一般来讲，晶体在不同方向的生长速度不同，物理性质在不同方向上也不同，因此在研究与应用晶体时，首先要确定晶体的取向，通常可用 X 射线衍射仪测定晶体的取向，即晶体定向.

可利用X射线形貌术来研究晶体结构缺陷.根据晶体中完整部分和不完整部分的衍射衬度(diffraction contrast)变化及其X射线消光规律来研究晶体表面及其内部结构缺陷.为了适应各种实验的目的,X射线形貌术已经发展了多种实验方法,诸如:反射形貌术(reflected topography)、透射形貌术(transmission topography)、异常透射形貌术(anomalous transmission topography)、双晶形貌术(double crystal topography)、同步辐射形貌术(synchrotron topography)等.双晶形貌术能够精确地测定晶胞参数的微小变化,如位错周围的应力场、晶体成分或杂质分布梯度引起的晶格微小变化等.同步辐射形貌术,可用于实时观察单晶生长过程,可以清楚地看到晶体中位错在固-液界面处如何产生的.采用X射线形貌术来研究晶体结构缺陷,可将晶体形貌与晶体生长条件联系起来,并可判断晶体内部质量,这对鉴定晶体品质是一种强有力的方法,也是一种非破坏性方法.

5. *扫描探针显微镜观测* 扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope,简称STM)和原子力显微镜(atomic force microscope,简称AFM)两者通称扫描探针显微镜(scanning probe microscope, SPM).

(1) 扫描隧道显微镜(STM)利用了量子力学中阐明的隧道效应(量子力学的概念),因此称为扫描隧道显微镜.借助于STM,人们可以实时观察单个原子、晶体材料表面和界面的排列状态以及与表面、界面相关的物理、化学性质,扩大了人们的观察范围,此对研究光电子晶体材料有重要作用.STM在水平方向上的分辨率可达到0.1nm,而在垂直方向上的分辨率可达到0.01nm,成为研究晶体材料表面的一种强有力的观测装置,现可用于半导体型非线性光学晶体表面形貌的研究.

(2) 原子力显微镜(AFM)可用于绝缘体(介电体)表面形貌的观察问题,将STM技术向前发展了一步.可用AFM研究电介质晶体表面的粗糙度,表面原子间力的变化以及表面结构细节,可显示出粒子图像.可用来研究纳米微结构、微米(μm)微结构(超晶

格等)方面的研究.

6. 通常检验非线性光学晶体质量的几项测试

(1) 消光比. 消光比是衡量晶体光学质量的一个重要指标，晶体的消光比越大，说明晶体的光学均匀性越好，晶体的光学质量越高.

通常可利用一台氦氖激光器，就可用来测定晶体的消光比，测试方法方框图如图 2.2 所示.

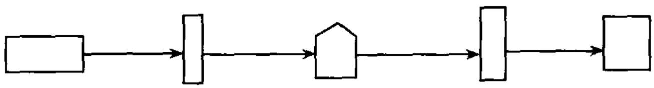


图 2.2 消光比测试装置方框图.

将晶体样品置于起偏镜和检偏镜之间，在激光照射后，旋转检偏镜即可进行测量. 消光比为所输出光强的最大值(I_{max})与最小值(I_{min})之比.

(2) 透光范围及其透过率. 晶体的透光范围及其透过率，关系到非线性光学晶体的使用范围与应用价值，一般可采用分光光度计测出晶体的光谱透过曲线. 来确定晶体的透光范围及其透过率. 常用的光谱仪有 N-3500 光谱仪，Lambda 990 光谱仪等.

(3) 晶体的双折射率和锥光图. 利用正交偏光显微镜的平行光可测出晶体的双折射率(Δn). 利用正交偏光显微镜的聚敛光可观察到晶体的锥光图，可确定晶体是单轴晶或双轴晶，进一步还可确定晶体的光性符号、光轴角和光轴色散等.

(4) 抗激光损伤阈值. 可采用折射率畸变法来测定晶体的抗激光损伤阈值. 光源可采用 Nd:YAG 激光的发出的脉冲激光(λ=1064nm)，曝光时间为 10^7～10^8 脉冲. 晶体的抗激光损伤阈值是非线性光学晶体最重要的参数之一，此关系到晶体的使用范围与价值.

(5) 晶体中的散射颗粒可用透射电镜(TEM)来观察确定.

另外，晶体的线性和非线性光学性质均与其折射率(n_i)有关，

因此，当确定了晶体所属晶族后，精确测定其折射率是非常重要的问题，测定晶体的折射率的方法很多，一般多用最小偏向角法来测定之.

§2.3 非线性光学晶体应具备的性质

在§2.1中已经谈到了非线性光学晶体应包括激光频率转换晶体、电光晶体和光折变晶体等，下面分别指出这三类晶体材料各自应具备的性质.

2.3.1 激光频率转换晶体[37]

激光频率转换晶体在当代光电子技术中的应用占有重要地位. 它们是固体激光技术、红外技术、光通信与信息处理等领域发展的重要支柱，在科研、工业、交通、国防和医疗卫生等方面发挥越来越重要的作用.

当前，直接利用激光晶体所能获得的激光波段有限，从紫外到红外谱区，尚存有激光空白波段. 利用频率转换晶体，可将有限激光波长的激光转换成新波段的激光，这是获得新激光光源的重要手段. 实现激光波长的高效率转换的关键问题是能否获得高质量、性能优良的频率转换晶体. 优良的激光频率转换晶体应具有如下的性质：

(1) 晶体的非线性光学系数要大.

(2) 晶体能够实现相位匹配，最好能够实现90°最佳相位匹配. 要求具有适当大小的双折射率(Δn).

(3) 透光波段要宽，透过率要高.

(4) 晶体的激光损伤阈值要大.

(5) 晶体的激光转换效率要高.

(6) 物化性能稳定、硬度大、不潮解，温度变化带来的影响也要小.

(7) 可获得光学均匀的大尺寸晶体.

(8) 晶体易于加工,价格低廉等.

评价和选用激光频率转换晶体时,对晶体性能要进行综合分析.实际上,全面符合上述各项条件的晶体很少,要根据制作器件的具体要求来加以选择,并尽量满足某些最基本的要求.

2.3.2 电光晶体[38]

电光晶体在现代科技领域中的应用有着重要作用.电光晶体主要用于制作电光调制器、偏转器、Q 开关、激光锁模等电光器件.

电光器件对电光晶体材料性能的主要要求如下:

(1) 电光系数要大,半波电压要低.

(2) 光学均匀性要好,晶体的折射率要大.

(3) 透光波段要宽,透过率要高.

(4) 介质损耗要小,导热性要好,温度效应越小越好.

(5) 抗光损伤能力要强.

(6) 物化性能稳定,不易潮解,易于加工.

(7) 容易获得高光学质量、大尺寸单晶.

2.3.3 光折变晶体[39,22]

光折变晶体材料主要用于全息存储、光学图像处理、光学相位共轭等许多方面,目前已初步形成了非线性光学的一个重要分支,即光折变非线性光学.其主要表现如下:

(1) 对光折变的物理过程有了较深刻的认识.

(2) 建立了用来描述光折变效应微观过程的一套相对完整的理论体系,在理论上把光折变材料分为两类:(i)扩散长度小于光栅周期的材料,如氧化物晶体;(ii)漂移长度远大于光栅周期的材料,如化合物半导体等材料.

(3) 人们对光折变效应的各种物理现象有了更加细致的描述.概括地讲,光折变物理现象包括 3 个方面:(i)光折变光栅对光的衍射;(ii)参考光与衍射光之间的耦合;(iii)光束对光折变光栅的擦除.

(4) 光折变材料的研究已经形成非线性光学材料的一个重要方面，如铁电氧化物、非铁电氧化物、半导体化合物、有机聚合物和量子阱材料等.

(5) 光折变效应展现出广泛的应用前景. 它的应用以下列 4 个方面为基础：(i)全息存储；(ii)耦合光放大；(iii)光学相位共轭；(iv)光栅擦除.

光折变晶体在不同领域中的应用应具备的主要特性如下：

(1) 电光系数 γ_{ij}要大.

(2) 光折变动态范围(即晶体折射率的最大变化范围)要宽.

(3) 光折变灵敏度要高.

(4) 全息存储的分辨率要高.

(5) 响应时间要短；室温运转性能要好.

(6) 衍射效应要高；吸收系数要小.

(7) 耦合系数要大；信噪比要大.

(8) 自泵浦相位共轭反射率

$$\left(\eta = \frac{I^*(\text{共轭光强})}{I_1(\text{分束片对总入射光 } I \text{ 的透射光})}\%\right)\text{要高.}$$

(9) 两波耦合放大率要大.

(10) 光折变记录和擦除时间要短.

(11) 晶体的光学均匀性要好，并易于加工等.

2.3.4 非线性光学晶体的分类

非线性光学晶体的分类方法不一. 若按晶体光学分类，可分为下述三类.

(1) 光学均质体：立方晶系晶体.

(2) 单(光)轴晶体：三方晶系、正方晶系、六方晶系晶体，其特征为只有惟一的一个高次($n>2$)对称轴，此轴与光轴重合.

(3) 双轴晶体：斜方晶系、单斜晶系、三斜晶系晶体. 其特征为无高次对称轴，并有两个光轴.

若按晶体所产生的效应来分类，则可分为下述三类：

(1) 频率转换(倍频、和频和差频等)晶体.

(2) 电光晶体(线性电光晶体).

(3) 光折变晶体(信号处理晶体).

若从化学的角度来分类,可分为下述两类:

(1) 无机非线性光学晶体:无机盐类晶体,其中包括磷酸盐、碘酸盐、硼酸盐、铌酸盐、钛酸盐等盐类晶体,半导体型非线性光学晶体,无机化合物晶体等.

(2) 有机非线性光学晶体:有机化合物、有机盐类、金属有机配(络)合物等晶体以及有机聚合物材料等.

无机与有机非线性光学晶体汇集成整个非线性光学晶体的研究领域.本书是从化学的角度来进行分类的.

参 考 文 献

[1] Schawlow A L. Townes C H. Phys. Rev. ,1958(112):1940～1949

[2] Maiman T H. Nature, 1960(187):493～494

[3] Franken P A, Hill A E, Peters C W, Weinreich G. Phys. Rev. Lett.. 1961(7): 118～119

[4] Waner J. Appl. Phys. Lett. 1968(12):222

[5] Janty W, Koidl P. Appl. Phys. Lett.. 1977(31):99

[6] 朱世富、李正辉等,人工晶体学报. 1993,22(3):296～299

[7] Yokotani A, et al.. J. Appl. Phys.. 1987,61(9):4696

[8] 王希敏、刘富强、张克从. 人工晶体学报. ,1992,21(3):286～294

[9] Zumsteg F C, et al.. J. Appl. Physics. 1976,47(11):6～100

[10] 陈万春、马文漪、刘道丹等. 人工晶体. 1987,16(2):126～133

[11] 温金珂、汪洪、朱亚平等. 人工晶体学报. 1989,18(3):222～224

[12] 孔勇发、许京军、李冠等. 人工晶体学报. 2002,31(3):310～313

[13] 孙敦陆、杭寅、张连瀚等. 人工晶体学报. 2002,31(3):314～317

[14] 江爱栋、陈荣、林绮等. 人工晶体,1986,15(2):103～109

[15] 赵书清、张红武、黄朝恩等. 人工晶体. 1989,18(1):9～17

[16] 陈创天. 非线性光学晶体材料. 国家"九五"重点图书 21 世纪新材料丛书. 信息材料. 天津:天津大学出版社,2000

[17] Günter P. Electro-optic and Photorefractive Materials. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1986

[18] Baumert J C, Hoffnagle J, Gunter P. Appl. Optics. 1985(24):1299
[19] 许煜寰. 铁电压电材料. 北京:科学出版社,1978
[20] 沈德忠. 人工晶体学报. 2001,30(1):28~35
[21] 张亮生、张洪喜、贾晓林等. 人工晶体学报. 1993,22(4):362~365
[22] Günter A M, Günter P, Huignard J P. Photorefractive Materials and Their Application 1—Fundamental Phenomena, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1988
[23] 沈德忠、张合义等. 人工晶体学报. 1990,19(1):1~4
[24] 闵乃本主编. 探索新晶体. 长沙:湖南科学技术出版社,1998
[25] 王继扬、李静、蒋民华. 人工晶体学报. 2002,31(3)
[26] 许东、蒋民华、谭忠恪. 化学学报. 1983,41(6):570
[27] Nicoud J F, Twieg R J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, 1, At and T Bell Laboratories, 1987
[28] Desiraju G. Crystal Engineering-The design of organic. Solids, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989
[29] Quder J L, Hierle R. J. Appl. Phys. 1977(48):2699
[30] 陈创天. 人工晶体学报. 2001,30(1):36~42
[31] 李留臣、薛抗美. 人工晶体学报. 2002,31(3):328~329
[32] 张克从、张乐潓主编. 晶体生长科学与技术(上册). 北京:科学出版社,1997
[33] 仲维卓、郑燕青. 施尔畏等. 人工晶体学报. 2002,31(5):x
[34] Zaitseva N, Carman L. Progress in Crystal growth and Characteriration of materials, 2001:1~118.
[35] 王文魁、王继扬、赵珊茸. 晶体形貌学. 北京:中国地质大学出版社. 2001
[36] 徐斌、夏宗仁、李春忠等. 人工晶体学报. 2002,31(5):516
[37] 肖定全、王民. 晶体物理学. 成都:四川大学出版社,1989
[38] Günter P. Electro-Optical Effect in Dielectric Crystals, ETH Honggerberg, CH-8093 Zürich, Switzerland, 1986
[39] Giinter P, Voit E, Zha M Z, Alkers H. Opt. Commun. 1985(55):210

第三章　磷酸盐和碘酸盐晶体

一、磷酸盐晶体

这里仅扼要的阐述两种结构型(KDP 型和 KTP 型)的磷酸盐非线性光学晶体,此两种结构型晶体的共同特点是均含有 PO_4 基团,P 原子与 O 原子间均以共价键结合成 PO_4 四面体,每个 P 原子位于四面体中心位置,而 O 原子位于四面体的四个顶点,而且 P 原子与 O 原子之间存在着较强的极性作用,形成极性共价键.

KDP 晶体与 KTP 晶体两者虽然都含有 PO_4 基团,但在 KTP 晶体结构中除了含有 PO_4 基团外,还具有 TiO_6 八面体基团,而且 TiO_6 八面体基团与 PO_4 四面体基团直接相连,形成了…—TiO_6—PO_4—TiO_6—PO_4—…键链,这正是 KTP 晶体的非线性光学系数远大于 KDP 晶体的主要的内在根源.

KDP 型晶体是从水溶液中生长出来的,而 KTP 型是从高温溶液或水热法生长的,从晶体的物理化学性质来看,此两种类型的晶体具有较大差别.

§3.1　KDP(KH_2PO_4)型晶体概述[1~4]

磷酸二氢钾(KH_2PO_4)晶体,简称 KDP 晶体. KDP 晶体在室温下属于正方晶系,点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$,空间群为 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$. KDP 晶体的理想外形为一个四方柱单形与上下四对板面相聚合而成的聚形,具有简单的结晶习性,如图 3.1 所示.

由于此种晶体的对称性较高,而且具有简单的生长外形,因此,作为非线性光学晶体材料应用时,易于加工. KDP 晶体的结构

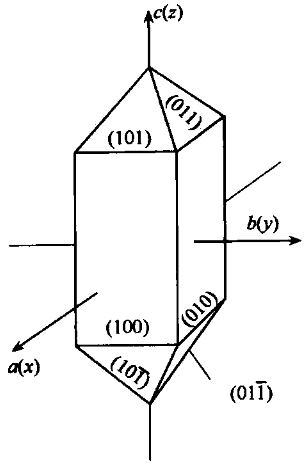


图 3.1　KDP 晶体的理想外形.

模型如图 3.2 所示.

KDP 晶体是一种以离子键为主的多键型晶体,在其结构中,P

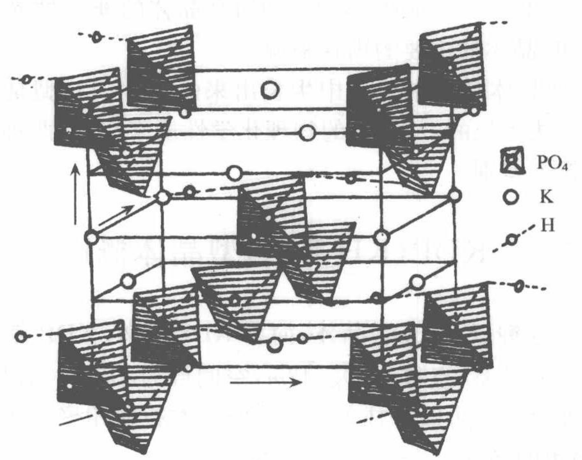


图 3.2　KDP 晶体的结构模型.

原子和 O 原子之间存在着强烈的极化作用，并以共价键结合成 PO_4 基团，每个 P 原子被位于近似正四面体角顶的 4 个 O 原子所包围. 这种近似正四面体形的基团是这样排列的，即 P 原子与 K 原子沿 c 轴方向以 $\frac{1}{2}c_0$ 的间隔交替地排列，每个 PO_4 基团又以氢键与邻近并在 c 轴方向相差 $\frac{1}{4}c_0$ 距离的其他 4 个 PO_4 基团相联，即每个 PO_4 四面体上部两顶角的 O 原子与其上方两个相邻 PO_4 四面体下部顶角上的 O 原子以氢键联结，该四面体下部顶角上的 O 原子又和其下方两个相邻四面体上部顶角上的 O 原子以氢键联结. 这样所有的氢键几乎都和 c 轴垂直. 在每个氢键中，H 原子并不处在两个 O 原子联结的正中间，而是有两个平衡位置，一个位置接近所考虑的 PO_4 基团，另一个位置则离它较远. PO_4 基团不仅彼此被氢键联结成三维骨架型氢键体系，而且也被 K 原子联系着，每个 K 原子周围有 8 个相邻的 O 原子，这 8 个相邻的 O 原子可分为相互穿插的两个 PO_4 四面体，其中一个比较陡峭的四面体顶角和位于钾原子上方和下方的 PO_4 四面体共用氧原子，另一个比较平坦的四面体则和钾原子处在同一(001)面内的四面体共顶角.

在 KDP 晶体结构中，虽然存在着共价键与氢键，但我们仍可把它看作是$(H_2PO_4)^-$与 K^+ 所组成的离子晶体. 此根据是来自 KDP 在水溶液中电离(反应)作用. 按照基团理论的观点，KDP 型晶体的非线性光学效应，主要来自$(H_2PO_4)^-$基团.

具有 KDP 晶体结构型的晶体，统称为 KDP 型晶体，化学通式可写为 AH_2BO_4，$A=NH_4^+, K^+, R_b^+, C_s^+, \cdots$. $B=P, As, \cdots$原子. KDP 型晶体是一类十分重要的水溶性多功能晶体，也是用途很广的一类非线性光学晶体. 并根据 A，B 原子的不同，晶体的性质也有差异.

如果将 KDP 型晶体中的氢原子用氘(D)原子置换，晶体中的氢键就变成氘键，这时 KDP 型晶体也就变成氘化 KDP 型晶体，化学通式可写为 $A(H_{1-x}D_x)_2BO_4$. 例如 KDP 晶体就变为

$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$，简称 DKDP 晶体. 氘化 KDP 晶体结构类型虽然没有发生改变，但氘对该结构型晶体的物理性能却产生了显著的影响，例如晶体的居里温度(T_c)升高，晶体的电光系数增大等.

KDP 型晶体都是从水或重水(D_2O)溶液中生长出来的，晶体生长的驱动力来源于溶液的过饱和度. 由于 KDP 型晶体在水或重水溶液中的溶解度及其温度系数均较大，且溶液的准稳定区也较宽，因此，这种类型的晶体一般多采用水溶液缓慢降温法来生长. 晶体生长装置如图 3.3 所示.

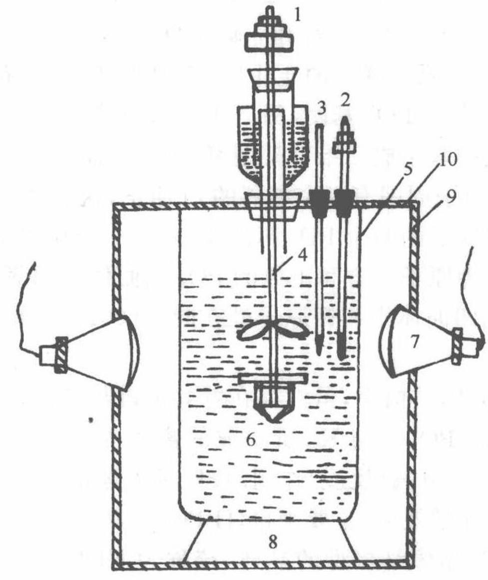


图 3.3　水溶液缓慢降温法晶体生长装置示意图.
1. 晶转马达；2. 导电表；3. 温度计；4. 籽晶杆；5. 育晶缸；
6. 晶体；7. 红外灯；8. 电热板；9. 育晶器外套；10. 盖子.

从水或重水溶液中生长 KDP 型晶体最明显的优点是生长装置简便易行，并易于生长出高光学质量大尺寸的晶体. 生长优质大尺寸晶体的关键问题，除了溶液的纯度外，还必须严格地控制晶体生长过程中的降温速度，使溶液始终处于准稳定区内，并维持适当

的过饱和度，以保持从溶液中析出的溶质始终均匀地供给晶体生长. 降温速度一般取决于晶体的最大透明生长速度、溶液溶解度及其温度系数和溶液体积与晶体生长表面积之比等主要因素.

从水溶液中生长 KDP 型晶体过程，就实质而言有两个最主要的阶段，第一个阶段是溶液中的溶质向晶体生长界面的扩散过程；第二个阶段是晶体界面生长过程或者说晶体的生长基元进入晶格座位的过程. 当 KDP 型晶体生长时，假如整体溶液的浓度为 c，在相同的条件下，该溶液的饱和浓度为 c_0，而晶体生长界面的溶质浓度为 c_1，显然，当溶液浓度大小的顺序为：$c_0<c_1<c$ 时，则晶体生长；相反，当溶液浓度的大小顺序为 $c<c_1<c_0$ 时，则晶体溶解. 根据 Noyes-Nernst 的扩散层理论，当晶体生长时，靠近生长界面的溶液存在着溶质扩散层 δ_c，在此层内的溶液浓度发生急剧的变化，溶液浓度由 c 下降到 c_1，存在着扩散作用.

若结晶物质在溶液中的扩散系数为 D_L，根据 Fick 扩散定律，在单位时间内由整体溶液扩散到溶质扩散层 δ_c 单位面积的结晶物质量应为

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{D_L}{\delta_c}(c-c_1). \tag{3.1}$$

当溶质扩散层 δ_c 内的溶液浓度 $c_1=c_0$ 时，晶体与溶液间处于平衡状态，这时晶体既不生长也不溶解. 当 c_1 与 c_0 之差愈大，结晶物质的扩散速率和晶体界面生长速度也愈趋于相等，这表明

$$\frac{D_L}{\delta_c}(c-c_1)=k(c_1-c_0), \tag{3.2}$$

式中，k 为生长速度常数. 由式(3.2)可求得

$$c_1=\frac{(D_L/\delta_c)c+kc_0}{k+D_L/\delta_c}. \tag{3.3}$$

将 c_1 值代入式(3.1)中，可求得

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{k(D_L/\delta_c)}{k+D_L/\delta_c}(c-c_0). \tag{3.4}$$

若晶体密度为 ρ_s，可求得晶体生长(质量)速率的表达式为

$$R = \frac{1}{\rho_s}\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \frac{k(D_L/\delta_c)}{k + D_L/\delta_c}/\rho_s(c - c_0) = \frac{k(D_L/\delta_c)}{k + D_L/\delta_c}/\rho_s\Delta c, \tag{3.5}$$

式中，$\Delta c = c - c_0$，称为溶液的过饱和度.

由式(3.5)可见，KDP型晶体的生长(质量)速率R的大小取决于Δc、生长速率常数k、扩散系数D_L和溶质扩散层δ_c的厚度等.

从溶液中生长晶体存在着一个共同的研究课题，即在保证晶体质量的前提下，为了缩短晶体生长周期，应尽量提高晶体生长速度. 根据上面的分析，KDP型晶体生长速率主要取决于结晶物质向晶体生长界面的扩散过程及其界面的生长过程. 在第一个过程中，生长速率(R)与D_L，$c - c_1$成正比，而与δ_c厚度成反比[见式(3.1)]. 在晶体的生长过程中，D_L和$c - c_1$变化不大，为了提高晶体生长速率，必须减小溶质扩散层δ_c的厚度. 溶质扩散层δ_c的厚度与溶液转速有关，通过对旋转溶液速度场分析，利用数值积分，可求得δ_c与溶液旋转速度ω的关系如下：

$$\delta_c = 1.61 D_L^{1/3}\gamma^{1/6}\omega^{-1/2}. \tag{3.6}$$

从式(3.6)可见，在溶质扩散系数D_L和溶液运动粘滞系数γ基本不变的情况下，δ_c和$\omega^{\frac{1}{2}}$成反比，因此，为了减小δ_c厚度，必须加快溶液旋转速度ω，我们采用了在育晶器底部固定籽晶和使用高速旋转溶液法来生长KDP型晶体. 实验证明，这样确实能够达到提高晶体生长速率的目的.

KDP型晶体生长速率除了与溶质扩散输运过程有关外，还与晶体界面生长速度有很大关系，KDP型晶体的界面生长过程，实质上也就是生长基元逐步地在晶体生长界面脱溶剂化后，而进入晶格座位的过程. 现以ADP晶体生长为例来说明之. ADP溶液中的$NH_4H_2PO_4$分子多以水合NH_4^+离子和水合$H_2PO_4^-$离子的形式存在，当它们输运到ADP晶体生长界面时，均要各自脱掉结合的水分子，再以NH_4^+和$H_2PO_4^-$离子的形式而进入晶格座位，因此，水合NH_4^+和水合$H_2PO_4^-$离子脱掉各自所结合的水分子的速

度对晶体界面生长速度起着决定性的作用. 而水合 NH_4^+ 和水合 $H_2PO_4^-$ 脱掉各自结合的水分子速度，直接与溶液的 PH 值有关系，氢离子在水溶液中以水合 H^+离子(H_3O^+)的形式存在. H^+离子与极性 H_2O 分子间，既存在着静电吸引作用，也存在着氢键结合作用. H^+离子与 H_2O 分子结合成水合氢离子 H_3O^+后，由于它带有正电荷，所以水合 H_3O^+离子对 $H_2PO_4^-$ 离子具有静电吸引力，而对 NH_4^+ 离子具有静电排斥力. 当溶液的酸度值增大时，水合 H_3O^+离子浓度增大，这样 H_2O 分子结合 H^+离子而成水合 H_3O^+离子后，对 $H_2PO_4^-$ 离子脱溶剂化起着阻碍作用，但对 NH_4^+ 离子脱溶剂化却起到促进作用，这样，随着溶液中水合 H_3O^+浓度增大，NH_4^+ 脱溶剂化速度加快，而 $H_2PO_4^-$ 脱溶剂化速度减慢. ADP 晶体界面生长过程中，界面生长速度最终由脱溶剂化速度慢的那一方面所决定. 通过实验总可找到一个最佳化的溶液酸度值，可使得 NH_4^+ 与 $H_2PO_4^-$ 离子具有相同的脱溶剂化速度，这样就可使 ADP 晶体界面生长速度达到一个最大值.

KDP 型晶体的生长速度，除了与上述两方面的因素有关系外，还与晶体生长温度区间、溶液中杂质含量等因素有关系. 例如，当溶液中的杂质被吸附在晶体生长界面，对生长基元进入晶格座位会产生显著的阻碍作用.

对于 KDP 型晶体来说，由于它们的对称性相同，在光学上均属于负光性单轴晶($n_0>n_e$)，它们的线性和非线性光学性质大多类同，表现出一些共性，例如在线性光学性质方面，所遵循的色散 Sellmeier 方程的形式相同；在非线性光学方面，所要求的晶体的相位匹配条件及其方式相同，因此在计算晶体的有效非线性时，所采用的计算公式相同，只是各自晶体的相位匹配角(θ_m)大小不同. 但由于各自晶体的组成不同，却也表现出各自的某些特性，例如 KDP 晶体为铁电体，而 ADP 晶体却为反铁电体等.

KDP 型晶体均具有压电、电光和倍频效应等，它们是一类较典型的多功能晶体，也是一类经久不衰的水溶性晶体，这一类水溶性晶体虽然均不含有结晶水，但易于潮解，使用温度较低，致使在

应用上受到一定程度的限制.

§3.2 KDP 型晶体快速生长

KDP,DKDP 和 ADP 等磷酸盐晶体是人们发现最早的一类性能优良的非线性光学晶体材料,这类晶体材料具有较大的非线性光学系数,较宽的透光波段,光学均匀性优良,易于实现相位匹配,最突出的优点是易于生长优质大尺寸单晶体.缺点是硬度不高,易潮解,不易加工和镀膜等.

KDP 型晶体现已广泛地应用于激光变频、参量振荡(OPO)、电光调制、声光调制、高速 Q 开关和压电换能器等高技术领域.

惯性约束核聚变(inertial confinement fusion,简称 ICF),随着激光核聚变系统具有广阔的和平利用核能的前景[5],不少国家相继建立起大型激光驱动器装置,诸如:美国里弗莫尔国家实验室(USA,Lawrence Livermore National Laboratory,LLNL)的国家点火装置(National Ignition Facility,NIF),法国的兆焦尔激光系统(Laser Megajoule System in France, LMSF),日本的"GEKKOXII"、中国的"神光Ⅰ"、"神光Ⅱ"等,都在加紧发展惯性约束核聚变驱动器.强激光频率转换晶体是惯性核聚变系统中高功率激光器的重要光学器件,尽管各种新型非线性光学晶体材料不断涌现,但是综合对比晶体光学性能和生长条件,优质大尺寸 KDP(或 DKDP)晶体是目前惟一可用于 ICF 的非线性光学晶体材料.

DKDP 晶体是 KDP 晶体的同位素化合物,两者相比,DKDP 晶体的价格比 KDP 晶体的高得多,而且激光损伤阈值也比 KDP 晶体的低,其非线性光学系数也比 KDP 的小,但是 DKDP 晶体具有 KDP 晶体所不具有的特性[6].诸如:(a)在激光核聚变工程中,三倍频光学器件使用 DKDP 晶体取代 KDP 晶体可减少自发 Raman 散射(spontaneous Raman scattering,SRS)损伤.在 KDP 晶体中,强的 SRS 带出现在 915cm^{-1}附近,并进一步引起 SRS 的

增强，而在 DKDP 晶体中分裂为两个较弱的 SRS 带，降低了 SRS 的强度.（b）与 KDP 相比，DKDP 晶体的电光系数大，半波电压低，更适合于制作各种电光器件.（c）KDP 晶体的红外吸收大，而 DKDP 晶体的红外吸收比 KDP 晶体的降低了一个数量级，仅为 $5\times10^{-3}cm^{-1}$.更适合做普克尔盒(Pockel's cell)的电光晶体材料.

采用传统的晶体生长方法来生长优质大尺寸 KDP 型晶体.其主要限制是生长速率慢，生长周期太长，晶体质量难以保证，最后晶体的成品率低，因而造成晶体的价格昂贵等弊端.正是由于上述这些原因，多年来，人们在保证晶体质量的前提下，开展了 KDP 型晶体快速生长的研究.

3.2.1 KDP 型晶体快速生长的新进展

20 世纪 80 年代中期，已在 LLNL 建成了世界上最大的 ICF“诺瓦”(NOVA)装置，10 路光束产生的能量超过 40kJ，需要生长优质大尺寸 KDP 型晶体[7].从那时期起，国内外便开始进行了优质大尺寸 KDP(DKDP)型晶体生长研究.20 世纪 90 年代初，美国 Cleveland 晶体公司、前苏联结晶学研究所[8]、日本大坂大学等[9]，他们先后都研制出口径为 300～400mm 高光学质量的 KDP 晶体，激光损伤阈值达到 $15\sim20J/cm^2$.1996 年山东大学晶体材料国家重点实验室[10]采用独创的四槽溶液循环流动法，在稳定的恒温恒过饱和度的条件下，生长出 260mm×250mm×870mm 重 140kg 的特大尺寸 KDP 晶体，z 向生长速度达到 3～5mm/d，比传统的降温法生长速度提高了 3～5 倍.

20 世纪 90 年代以后，KDP 型晶体快速生长技术得到了很大的提高与发展，1990 年 Chernov 等[11]利用点状籽晶（5mm×5mm×5mm）全方位的生长，获得了重量为 800g，z 向生长速度为 40～25mm/d，x 和 y 轴向的生长速度为 20～25mm/d 的 DKDP 晶体生长的工艺技术条件.1994 年中国科学院福建物质结构研究所[12]采用：50mm×50mm 籽晶在较低的 PD 值下，径过几次培养，待截面积扩展到足够大时，选取晶体的位错密度小的区域作籽晶，

生长了截面积为 116mm×118mm、重量达 3300g 的高光学质量的 DKDP 晶体. 1995 年 Zaitseva 等[13]研究了 DKDP 溶液的稳定性及其对晶体生长的影响,获得了较高的溶液稳定性,在晶体生长区间为 70～20℃,无自发成核的情况下,进行了高氘含量尺寸为 5～16cm 的 DKDP 晶体生长,获得了 10～40mm/d 的生长速度. 1997 年 Zaitseva 等[14]采用点状籽晶全方位生长技术,首次实现了 40～50cm 的 KDP 晶体快速生长,生长速度达到 10～20mm/d,并打破了晶体柱面生长会导致晶体光学质量下降的传统观念. 同年, Nakatsuka 等[15]通过外加能量的方法,实现了 KDP 晶体尺寸为 60mm × 60mm,生长速度超过 50mm/d 的实验结果. 1999 年 Zaitseva 等[16]设计成功了溶液连续过滤系统,大大地提高了溶液的纯度,以 12～15mm/d 的速度生长了线度高达 50～55cm 的低位错密度、高光学均匀性、高激光损伤阈值的 KDP 和 DKDP 晶体. 2001 年 Zaitseva 和 Carman[17]报道了 KDP 型晶体快速生长,晶体的生长速度由传统的 1mm/d 上升到 50mm/d,所生长的单晶线度尺寸高达近 90cm,已用于世界上最大的 NIF 装置上,作为激光频率转换晶体材料,同时并综述了 KDP 型晶体快速生长方法的科学基础和技术原理,所总结出的基本要点如下:

(a) 快速生长技术的发展历程,实质上是逐渐拓宽了低温溶液晶体生长的相关参数,如生长温度、溶液过饱和度、生长速度和晶体尺寸等. 已成功地生长了大尺寸 KDP(DKDP)晶体,生长尺寸达到近 90cm,晶体生长周期为 1 至 2 个月,生长速度较传统的方法提高了一个数量级,为世界上最大脉冲 Nd 玻璃激光器 NIF 和 LMJ 提供了大口径高光学质量 KDP 和 DKDP 晶体材料.

(b) 晶体高的生长速度的关键在于维持了高过饱和度溶液的稳定性,阻止了大晶体生长体系中自发成核的产生,从而使人们能够在溶液高过饱度区间进行缺陷形成和生长可控制性的科学研究. 这些研究结果表明,晶体慢速与快速生长之间,没有基本原理的差别. 晶体以极高的生长速度(70mm/d,溶液过饱和度达 90%)生长,单晶生长速度没有明显限度,在这些条件下,缺陷和自发成

核起因于设备的限度，而不是晶体生长理论上的差别.

(c) 在实验上所能达到的所有过饱和度水平，晶体生长位错机制保持着支配作用，所观测到的缺陷形成机制与传统的晶体生长均是一样的. 大尺寸晶体生长机制与传统尺寸晶体的相比，也没有表现出任何差别或限度. 同时，快速晶体生长技术扩展了对晶体生长机制和缺陷形成知识，在高过饱和度情况，所出现的这些现象更加明显. 化学实验和分析可用来确定所需要的晶体原料纯度，实质性地降低了化学杂质对晶体质量的影响. 位错结构的 X 射线研究对晶体缺陷形成机制提供新的理解，以便能够生长极低的位错密度、高的光学均匀性和可控制的生长习性的晶体. 高过饱和度实验，使人们能够观测与描述晶体生长的其他机制，诸如：无位错生长、晶体棱边生长等.

(d) 快速生长晶体的主要技术成就是建立在科学研究基础之上的，连续过滤溶液系统、点状籽晶、保护罩、凸形载晶台等是改变低温传统设计的主要部件、以及溶液生长体系，对成功地生长大尺寸 KDP(DKDP)晶体起着重要作用.

(e) 快速生长晶体对研究晶体生长原理和缺陷形成机制是一种很好的模式，建立快速生长技术对这些科学研究是一种有效的手段. 快速晶体生长出现了一些新颖现象，诸如：远离死区高过饱和度情况下，杂质结合的机制、薄表面层生长机制、不同晶面生长现象相互影响等问题，均有待进一步地研究.

总之，采用高纯原料，消除一切可能产生自发成核因素，始终保持高过饱和度的稳定性是快速生长优质大尺寸 KDP 型晶体成功的关键所在. 当然，这也是生长其他类型体块非线性光学晶体的关键问题.

3.2.2 KDP 型晶体快速生长实验技术[17]

KDP 型晶体快速生长宜选择降温法，因为降温法比恒温法生长技术简便，恒温法生长一般需要较复杂的多个容器生长设计.

采用降温法快速生长优质大尺寸 KDP(DKDP)晶体，溶液量

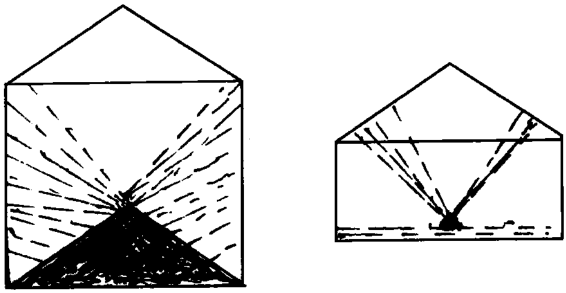
及其所含有溶质[KDP(DKDP)]含量要适宜.初始溶液的饱和温度可提高到70℃,再利用致冷设备,单晶生长可控制在75～10℃温度区间中进行.

1. *点状籽晶生长KDP型晶体* KDP(DKDP)晶体的点群为D_{2d}-$\bar{4}2m$,其生长外形是由一组锥面{101}和柱面{100}所构成(见图 3.1).过去长期以来.人们多采用传统的方法生长KDP(DKDP)晶体,仅限制[100]方向通过{101}面慢速生长,这种生长方法受溶液低过饱和度的支配,因为杂质阻塞效应(the blocking effect)[18],{100}面实际上是不生长,这样生长的结果,晶体的横截面积同初始籽晶的一样,致使生长设定横截面尺寸的晶体便遇到了困难.如欲获得较大横截面积的晶体,必须通过扩面成锥后才能生长大尺寸的KDP(DKDP)晶体,但这种扩面成锥的方法,生长周期长,晶体z向生长的恢复区占据了生长晶体的好大一部分,而且恢复区内位错密度大,并向晶体生长内部延伸,使晶体光学质量降低.

采用点状籽晶全方位生长,就可避免了传统法生长所遇到的困难,高纯晶体原料的高过饱和度生长,就可克服杂质的阻塞效应,锥面{101}和柱面{100}都能够均匀地生长,这样晶体生长的最终尺寸不再局限于初始籽晶的尺寸(约$1cm^3$),从而简化了晶体生长过程,同时降低了晶体中缺陷的含量,提高了晶体的利用率.传统法生长的KDP(DKDP)晶体与快速法(点状籽晶)生长的KDP(DKDP)晶体的比较如图3.4所示.显然地采用点状籽晶快速生长KDP(DKDP)晶体,可获得利用率高的优质大尺寸晶体.

2. *溶液稳定性和溶液处理* 溶液的稳定性可以通过两种方法来评估.一种是传统的多温法(polythermal method),这种方法就是将溶液从过热温度一直降温,直到第一颗微晶粒出现在育晶器底部为止,此时将温度固定,计算出相应溶液的过饱和度.第二种方法称为等温法(isothermal method),这种方法是将溶液从过热温度降至过饱和度$\Delta c<\Delta c_{max}$的温度,然后保持温度不变,直到第一颗微晶粒出现在育晶器底部为止,这段时间称为诱导期,溶液

的稳定性用诱导期的时间长短来标志.



图中：------ 位错线

———— 锥面与柱面交界线

(a) (b)

图 3.4 KDP(DKDP)晶体生长比较.

(a)传统法生长；(b)快速法生长.

从水(重水)溶液中生长晶体，晶体生长的驱动力来源于溶液的过饱和度，过饱和度越大，晶体生长速度越快. 而溶液的过饱和度与溶液的稳定性有关联，一般来讲，溶液的过饱和度越大，其稳定性越低，并易于出现自发成核的.

影响溶液稳定性的因素较多，诸如：晶体原料纯度、溶液过热处理和晶体生长体系的设计等.

随着点状籽晶快速生长技术的提出和发展，人们越来越认识到溶液的稳定性对晶体生长的重要性. 传统的 z 切大截面籽晶法生长 KDP(DKDP)晶体，在很低的过饱和度就可以生长，即使生长体系中出现了杂晶，晶体还可以继续生长. 而点状籽晶快速生长需要在高过饱和度溶液条件下进行，点状籽晶甚小，一旦出现杂晶，杂晶就会迅速生长，致使点状籽晶生长无法进行.

KDP(DKDP)点状籽晶快速生长需要在溶液高过饱和度而又不出现自发成核条件下进行，如何提高并保持溶液高过饱和度的稳定性，显然地对晶体快速生长是一极为重要的关键问题.

高过饱和度溶液的稳定性关联到溶液的高纯度及其溶液的处理等问题. 配制高纯溶液的首要条件是所采用晶体原料(溶质和溶

剂）要高纯，并要不受实验环境的第二次污染.

配制 KDP 饱和溶液浓度（c_0）表达式为[17]

$$c_0=0.1565+3.0017\times10^{-3}t+8.5768\times10^{-6}t^2$$

$$(t=10\sim80℃).$$

配制 DKDP（90%D 氘）饱和溶液浓度（c_0）表达式为[17]

$$c_0=0.1701+3.4819\times10^{-3}t+2.8062\times t^2 \qquad (t=10\sim80℃).$$

溶液中不溶性杂质的存在是导致自发成核的重要原因之一.点状籽晶快速生长技术的关键就是控制溶液不出现自发成核，使晶体能够在最大的过饱和度下生长.而不溶性杂质的存在，使溶液达不到最大过饱和度就发生自发成核，破坏了溶液的稳定性，严重地干扰了正常的晶体生长.为此要将配制的溶液采用孔径为 0.02μm 微孔滤膜过滤，以除去不溶性杂质，在溶液过滤时，要避免溶液遭到第二次污染.若进行优质大尺寸 KDP（DKDP）晶体生长时，晶体的生长溶液需要进行连续过滤，Zaitseva 等[16]于 1999 年设计成功的连续过滤系统装置，大大地提高溶液的纯度，增强了溶液的稳定性.

溶液经过微孔滤膜过滤后，要进行过热处理，实验结果表明，过热时间应不少于 24h，过热温度要高于溶液饱和温度 15℃以上，由此可达到溶液进一步纯化的目的，提高了溶液的稳定性.另外，籽晶架、育晶器等的光滑度，对降低溶液中自发成核也是有作用的.

3. *点状籽晶的准备与其再生*　要优选位错密度小，无任何目测可见缺陷，z 切点状籽晶，尺寸大小为立方毫米量级，然后经细磨抛光，用环氧胶固定在载晶平台上，待环氧胶干燥后，将带有籽晶的平台置入空的育晶器中，缓慢加热到 80℃，使其达到与过热生长液相同温度，随后将籽晶引入过热生长液的育晶器中，密封，溶液温度保持在 80℃约 10～15min，这时籽晶微溶以消除表面微晶.然后按设定的程序降温与控温，籽晶再生过程要在 1～2h 内完成.籽晶再生期间，籽晶平台要作正—反方向转动，转动速度为 60rpm，旋转周期约为 30s.反向时间为 2～3s，这个旋转程序也可

用于以后的晶体生长期间.

4. 晶体生长程序[19,20] 当籽晶再生过程完成后,以拟定的生长速度,按照稳定的生长程序,连续地降低温度.任何一温度(t)的溶液过饱和度(σ)可由下式表示:

$$\sigma = \frac{pc_{t_0} - m}{c_0(p - m)}, \tag{3.7}$$

式中,c_{t_0}和 c_0 分别为起始饱和温度 t_0 和测量温度 t 时的溶液的平衡浓度,p 为起始溶液的质量,m 为在温度 t 时生长晶体的质量.

对于小尺寸晶体生长,p 值可以测量.在 1000L 育晶器情况下,p 值可由溶液的体积和密度来计算.晶体质量由 $m=V\rho$ 算出,KDP 晶体密度 $\rho=2.338\text{g/cm}^3$,DKDP 晶体密度 $\rho=2.359\text{g/cm}^3$,晶体体积 V,可利用 KDP(DKDP)晶体的简单几何形状近似公式,由测量的晶体维度来计算.

KDP(DKDP)晶体 z 轴方向的生长速度 R_z,可利用精确度为 $\pm$1mm 的测高仪来测量.当晶体生长速度为 10~20mm/d 时,每天可测量与计算一次,但当生长速度较快时,为了避免测量的波动,测量与计算的时间周期应当缩短.在借助于浓度传感器直接控制溶液过饱和度的情况下,晶体生长过程应当作到完全的自动化,利用这样的晶体生长程序,晶体能够是等速生长.

当晶体生长结束时,溶液从育晶器中移出.如果结束时的温度低于或高于室温时,生长体系应当缓慢加热或冷却至室温,并要保持一定的恒定时间,然后再从育晶器中取出晶体.

3.2.3 KDP 型晶体生长速度及其与晶体质量的关系[17]

KDP 型晶体生长主要是螺旋位错生长机制,螺旋位错起源于晶格缺陷.晶体生长时,螺旋位错在晶面上的露头点提供了一个永不消失的台阶源,晶体生长基元围绕螺旋露头点螺旋式地一层又一层地铺设而连续不断地生长.螺旋式的台阶源将不因晶体生长而消失(见图 2.1).KDP(DKDP)晶体在溶液中生长过程,大致可分为 3 个阶段.溶液中的生长基元通过对流、扩散到晶体生长表

面. 然后生长基元在晶体表面被吸附或解吸. 吸附的生长基元在晶面上向台阶源扩散，最后生长基元进入晶格座位而促成了晶体生长.

垂直于晶面法线方向的生长速度 R 与台阶生长速度有关:

$$R = pV, \tag{3.8}$$

式中，p 为螺旋位错丘的斜率，V 为基本台阶的切线速度. 由式(3.8)可见，有两种方法可以增大晶体生长速度: 提高位错丘的斜率和基本台阶的切线速度. 理论和实验均已表明，在晶体生长动力学范围内，V 与溶液的过饱和度 σ 的关系如下:

$$V = b\beta\sigma, \tag{3.9}$$

式中，b 是晶体中分子体积，为给定结晶物质的常数，β 为动力学系数. 当考虑到流动的溶质由溶液进入台阶激活势垒等因素时，β 可表示为

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_A/kT), \tag{3.10}$$

式中 β_0 为一常数，E_A 为生长最慢台阶的激活势垒，T 为温度，k 是 Boltzmann 常数.

根据式(3.9)和式(3.10)，台阶切线速度 V 可通过增大 σ 或 T 就能够增大. 溶液过饱和度 σ 作为晶体生长驱动力对晶体生长速度具有主要影响. 增加溶液的过饱和度来加速晶体生长是一明显而简便的方法.

位错丘的斜率 p 是由位错丘的结构来确定的，它依赖于生长源处的位错总量 m、基本台阶的高度 h、生长源的临界半径 r_c 和位错间距离 L. 位错丘斜率 p 可表示为

$$p = mh/(19r_c + 2L). \tag{3.11}$$

而生长源的临界半径 r_c，按照 Gibbs-Thomson 公式可表示为

$$r_c = \frac{\omega\alpha}{KT\sigma}, \tag{3.12}$$

式中，ω 为结晶物质分子体积，α 为台阶棱比自由能. 由式(3.12)可知，临界半径 r_c 的大小也依赖于溶液的过饱和度 σ，σ 越大，r_c 越小，晶体就越易于生长. 同样，温度越高，r_c 也越小.

另外，溶液中杂质、质量输运、流体动力学条件等均会影响晶体生长速度.纯化晶体原料、增强溶液流向晶体表面速度，均可提高晶体生长速度，但在传统的低浓度溶液生长条件下，所提高的生长速度是有限的，即是在优化的生长条件下，生长速度的提高超不过两倍.

总之，溶液的高过饱和度的稳定性问题，对发展晶体快速生长技术起着主要作用.

晶体质量与晶体生长速度关系问题，一般的研究表明，晶体生长速度的加快，会导致晶体生长过程形成大量散射颗粒以及晶体内部应力增大，降低了晶体质量.但也有的研究表明，晶体质量与晶体生长速度无关，晶体缺陷主要是由原料的纯度决定的.新近北京工业大学晶体实验室，在相同的生长条件下，控制不同的生长速度生长晶体，同时用不同纯度的溶液进行快速生长，从而相互比较，实验结果表明，不同生长速度生长出来的 KDP(DKDP)晶体，其主要性能参数(消光比、半波电压等)的大小没有显著的变化，但溶液纯度严重地影响晶体质量.因此，要提高晶体质量，必须要用高纯溶液，这样才能够生长出高光学质量的晶体.

§3.3　KDP(磷酸二氢钾)晶体

人工生长 KDP 单晶已有半个多世纪的历史.由于这种晶体具有多功能性质，可以说它是一种经久不衰的水溶性晶体之一.20 世纪 50 年代，KDP 晶体作为典型的压电晶体，这种晶体是供给制造声纳用的军需战略物资，并兼为民用的压电换能器材料，当时对这种晶体需要量是相当可观的.20 世纪 60 年代初，激光技术出现后，由于 KDP 晶体具有较大的非线性光学系数和较高的激光损伤阈值，从近红外到紫外波段都有很高的透过率，可对 1.064μm 激光实现二倍频、三倍频和四倍频，也可对染料激光实现二倍频，因此，它可广泛地用于制作各种激光倍频器的材料，同时，KDP 晶体也是一种性能较优良的电光晶体材料.

近些年来，随着高功率激光系统在受控热核反应、核爆模拟等重大技术上的应用，高激光损伤阈值特大尺寸的 KDP 晶体与其性能的研究，在国际上又进入了一个新的阶段，尽管目前新型的非线性光学晶体材料不断地涌现，但观其综合的非线性光学性能，尤其是所要求的特大尺寸晶体，到目前为止，能用于激光核聚变等研究的高功率系统中的晶体，也仅仅只有 KDP 型晶体，正因为如此，生长特大尺寸的高激光损伤阈值的 KDP 晶体研究，当前在国内外均受到重视.

生长大尺寸高激光损伤阈值的 KDP 晶体的关键，在于如何提高晶体的激光损伤阈值和快速生长晶体这两个问题. 现在，美、俄、日等国家均已先后开展了这方面的工作. 我国也有计划的进行这方面的研究，并已取得不少成绩.

3.3.1 KDP 晶体生长[21~27]

在过去的几十年当中，人们对 KDP 晶体生长研究大多集中在溶液的性质与状态(溶液的 pH 值、杂质、过饱和度、生长温度区间以及流体效应等因素)对晶体生长形态和质量等的影响，已累积了大量可贵的资料和数据，这些基础性的研究成果可推广应用于对 KDP 型其他晶体的研制.

从水溶液中生长晶体，存在一个共性的问题，即溶液的性质和溶质与溶剂间相互作用对晶体生长习性与质量等的影响. 当 KDP 晶体生长时，溶质为 KH_2PO_4，溶剂为 H_2O，在 KDP 溶液中，存在着 K^+，H^+，OH^-，PO_4^{3-}，HPO_4^{2-}，$H_2PO_4^-$ 等离子. 在不同 pH 值的溶液中，PO_4^{3-}，HPO_4^{2-}，$H_2PO_4^-$ 和 H_3PO_4 等基团所占有的比例不同，它们的分配系数(α_i)分别地可表示为

$$\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{c} = \left[\frac{[H^+]^3}{k_1k_2k_3} + \frac{[H^+]^2}{k_2k_3} + \frac{[H^+]}{k_3}\right]^{-1},$$

$$\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c} = \alpha_0\frac{[H^+]}{k_3},$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c} = \alpha_0\frac{[H^+]^2}{k_2k_3},$$

$$\alpha_3=\frac{[H_3PO_4]}{c}=\alpha_0\frac{[H^+]^3}{k_1k_2k_3},$$

式中,c 为磷酸体系的总浓度,$c=[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]$,$k_1,k_2,k_3$ 分别称为第一、第二和第三电离常数.

$$k_1=\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]},k_2=\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]},$$

$$k_3=\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}.$$

对于任一给定 pH 值的溶液,可用上述的 $\alpha_0,\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3$ 的表达式,计算出不同离子基团在整个磷酸体系中所占有的百分数,并由此绘出$[PO_4^{3-}]$,$[HPO_4^{2-}]$,$[H_2PO_4^-]$和$[H_3PO_4]$基团的分布图,如图 3.5 所示.

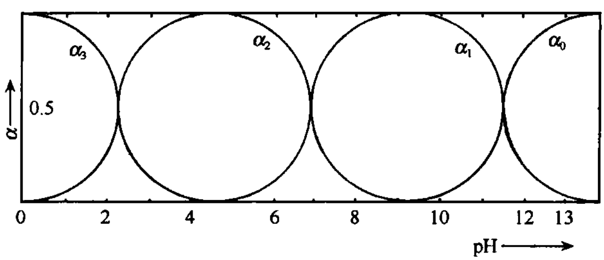


图 3.5 KDP 溶液中$[PO_4^{3-}]$,$[HPO_4{}^{2-}]$,$[H_2PO_4^-]$和$[H_3PO_4]$基团所占有的百分数分布图.

从图 3.5 中可看出,当溶液的 pH 值不同时,则溶液中的$[H_2PO_4^-]$,$[HPO_4^{2-}]$,$[PO_4^{3-}]$和$[H_3PO_4]$基团所占有的百分数大不相同. 在 pH=4.5 左右时,$[H_2PO_4^-]$基团约占 99%,而其余的离子基团属于少数比例. 在 pH=3.5~1.0 区间时,随着 pH 值的降低,溶液的$[H_2PO_4^-]$基团所占有的比例便逐渐减小. 在 pH>4.5 时,$[H_2PO_4^-]$基团占有的百分数随着 pH 值的增大而降低. 在 pH=3.5~4.5 的范围内,溶液的$[H_2PO_4^-]$基团数占有绝对优势. 若$[H_2PO_4^-]$基团作为生长基元之一,显然,生长基元的密度大,吸附在晶体生长界面上的生长基元的平均自由程短,在单位时间内扩散到生长格位上的生长基元数目比其他不同 pH 值溶液的概率

多，这样对 KDP 晶体生长有利.

大尺寸 KDP 晶体的激光损伤阈值低的原因，并不完全是由于晶体的本征阈值低，研究结果表明，当晶体中存在着有机物时，诸如霉菌、杆菌以及其躯壳存在于晶体中，会使 KDP 晶体的激光损伤阈值降低.

当一些有机微生物存在于溶液中时，这些微生物伴随着晶体生长过程便进入了晶体. 这些存在于晶体中微量有机物杂质，利用一般的物理和化学分析方法是探测不到的，只有采用生物化学的实验分析方法才能探测到. 如何防止这些有害的有机微生物进入晶体，日本 Sasake 等采用紫外线辐照的方法来生长大尺寸 KDP 晶体，紫外线辐照可减少或消除有机微生物或避免有机微生物在溶液中再繁殖. 此实验结果表明，当 KDP 晶体生长时，采用紫外线辐照方法可使晶体的激光损伤阈值提高 2～3 倍（15～20J/cm^2），紫外线辐照与不辐照的 KDP 晶体样品与其激光损伤阈值的关系如图 3.6 所示.

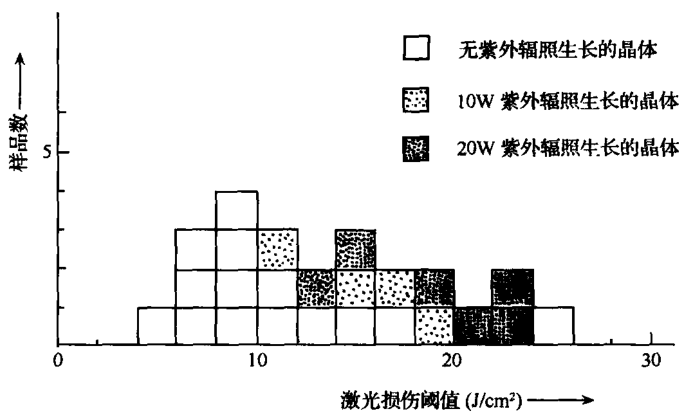


图 3.6　紫外线辐照 KDP 晶体的激光损伤阈值与晶体样品数目间的关系示意图.

从图 3.6 中可看出，当 KDP 晶体生长时，若不用紫外线辐照，一些有机微生物及其躯壳将长入晶体，而使其激光损伤阈值降低.

高光学质量大尺寸 KDP 晶体，其生长速度慢，晶体生长周期

相当长，一个 100mm×100mm×200mm 尺寸的 KDP 晶体，按通常的生长速度来生长，一般要数月至半年多的时间，这样长的生长周期，很难保证在晶体生长期间不发生任何事故，因此，提高优质大尺寸 KDP 晶体的生长速度问题是一个十分重要的研究课题，现通过点状籽晶快速生长，其生长速度已由原来的 1～2mm/d 提高了一个数量级.

为了从水溶液中以较快的生长速度来生长优质、大尺寸的 KDP 晶体，必须研究溶液的状态、性质及其稳定性与其生长速度的关系，要在保持溶液的稳定性不变的前提下，加强溶液的流体效应，增大晶体生长的过饱和度. 根据晶体生长动力学理论可知，不管哪一种晶体的生长机制，其晶体的生长速度都是随着溶液的过饱和度的增大以及生长溶质边界层的变薄而加快的. 溶液的稳定程度与其性质密切相关，例如溶液的性质与其 pH 值的关系，在前面已论述了 KDP 溶液中可能存在的几种基团离子与其 pH 值的关系. 同时，要尽量提高溶液的纯度，消除无机物、有机物、微生物等各种有害杂质和优选籽晶等，做好这些工作对提高 KDP 晶体的生长速度都是有利的. 在晶体生长过程中，自动而精密地控制连续降温速度，使晶体始终保持以最大透明生长速度来生长，以便获得无色透明、晶形完整、利用率高的优质、大尺寸的 KDP 晶体.

3.3.2 KDP 晶体的主要性质[28～35]

从已报道的文献资料数据来看，KDP 晶体的性能参数有许多不一致的地方，这可能是由于不同科技工作者所测量的晶体质量有所差异或所采用的测量实验条件不一致等所造成的综合结果. 因此，在使用 KDP 晶体的物理性能参数时，务必加以注意. 同样对使用其他类型的晶体时，也存在着与使用 KDP 晶体的类似情况，均应加以注意.

KDP 晶体的主要性能参数如下：

光性：负光性单轴晶（$n_o > n_e$）；

密度（g/cm^3）：2.338；

硬度：2.5Mohs；

透光波段①：0.1765～1.7μm；

折射率色散公式(即 Sellmeier 方程)

$$n_i^2 = A_i + \frac{B_{i1}}{\lambda^2 - B_{i2}} + \frac{C_{i1}\lambda^2}{\lambda^2 - C_{i2}}, \tag{3.13}$$

式中，λ 为入射光波长；i 代表 o 光或 e 光；$A_i, B_{i1}, B_{i2}, C_{i1}, C_{i2}$都是通过实验曲线来确定的待定常数.

晶体的线性和非线性光学性质均与其折射率 n_i 有关，因此，精确测定其折射率是一个非常重要的问题. 测定晶体折射率的方法很多，一般多用最小偏向角法. 测量时，先根据待测的晶体样品的对称性，将晶体样品加工成具有一定切割方位的三棱镜. 对于单轴晶，晶体的 c 轴与其折射率椭球主轴 x_3 相重合，同时 x_3 也是光轴. 为了方便起见，还可选择椭球的另外两个主轴 x_1 和 x_2 与晶体的 a 和 b 轴重合. 当光波沿椭球主轴 x_1 或 x_2 轴方向传播时，o 光的振动方向与主轴 x_2 或 x_1 平行，而 e 光的振动方向与主轴 x_3 平行，而且光线方向与传播方向一致，因此可设计加工棱镜的顶角平分面为(100)晶面或(010)晶面，这样光轴就在平分面上. 对于双轴晶，由于它具有 3 个互不相等的主折射率，需要加工两块切割方位不同的棱镜.

折射率②标准值(T =25 ℃)

λ/μm	n_o	n_e
0.213	1.6028	1.5470
0.266	1.5593	1.5099
0.355	1.5311	1.4858
0.532	1.5123	1.4705
0.694	1.5050	1.4653
1.064	1.4938	1.4599

---

① 透光波段是晶体的非线性光学系数的一个基本参数，它关系到使用晶体的波段范围，如晶体的三倍频、四倍频效应，所发出的倍频光必须在该晶体的透光波段内，才能获得此类效应.

② 晶体的折射率是入射到晶体内光波波长 λ(或频率 ν)的函数，这一现象称为折射率色散. 晶体的折射率除随光波波长变化外，还随晶体的温度而变化，因此，在测定晶体折射率时，不仅要注意所使用的光波波长，而且要保持温度恒定. 正因为晶体与光波之间存在着色散现象，在非线性光学中，利用这一现象来改变晶体的 e 光和 o 光的折射率，从而实现最佳相位匹配. 晶体折射率色散遵循一定的规律，即 Sellmeier 方程，但不同结构型的晶体，此规律性存在着差异.

测定折射率时，将事先加工好的棱镜置于精密的测角仪（精度为 2″）载物台上，旋转载物台，当棱镜在最小偏向角位置时，光线（o 光或 e 光）通过棱镜的路径，如图 3.7 所示. 设待测棱镜的折射率为 n，棱镜顶角为 A，最小偏向角为 D，单色光的入射角为 i，折射角为 γ，最小偏向角的几何条件为 $\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}i}=0$，可以得到 $r=\frac{A}{2}$，$i=r+\frac{D}{2}=\frac{A+D}{2}$. 将此关系代入折射率公式，$n\sin r=\sin i$，便可得到待测晶体折射率 n 与棱镜顶角 A 和最小偏向角 D 之间的关系式，即

$$n=\frac{\sin\dfrac{A+D}{2}}{\sin\dfrac{A}{2}}. \tag{3.14}$$

由此可以看出，只要将测得的 A 和 D 的角度代入式(3.14)，就可确定待测晶体的折射率 n.

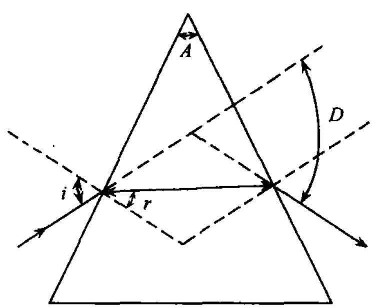


图 3.7　晶体在最小偏向角位置时，光线通过棱镜的路径.

折射率随温度(T,K)的变化量[由 298K$-T$(K)]如下：

$$\Delta n_o = n_o(T) - n_o(298) = (298 - T) \times (n_o^2 - 1.432) \times 0.402 \times 10^{-4},$$

$$\Delta n_e = n_e(T) - n_e(298) = (298 - T)(n_e^2 - 1.105) \times 0.221 \times 10^{-4}.$$

KDP 晶体为负光性单轴晶．根据负光性单轴晶可解得的相位匹配角 θ_m 公式[见式(1.45)或式(1.48)]来求出其相位匹配角 θ_m.

相位匹配角 θ_m

匹配类型	基频光波长/μm	θ_m
I	0.5245	90°
I	0.6943	50.4±1°
I	1.06	41°31′
I	1.70	58.5°
Ⅱ	0.732	90°
Ⅱ	1.064	59.1°
Ⅱ	1.70	83.2°

例如，以 KDP 晶体为倍频晶体，基频光波长 $\lambda=0.694\mu m$，在晶体中的折射率为 $n_o^{\omega}=1.505$，$n_e^{\omega}=1.465$，倍频光的波长 $\lambda_{2\omega}=0.347\mu m$，在晶体中的折射率为 $n_o^{2\omega}=1.538$，$n_e^{2\omega}=1.487$，将上述这些值代入式(1.45)，可求得 $\theta_m=50.4°$.

同样，利用最大允许失配角 δ_θ 公式[见式(1.52)]，也可求得 KDP 晶体在相位匹配时所允许的最大失配角度(δ_θ).

非线性光学系数①($\chi_{in}=d_{in}$)如下：

$\chi_{36}=d_{36}(1.064\mu m)=(3.9\pm0.1)\times10^{-13}m/V$；

$d_{36}(0.6328\mu m)=7.1\times10^{-13}m/V$；

① 测量晶体的非线性光学系数有两种方法，一种是相位匹配二次谐波发生(SHG)法；另一种是 Maker 条纹法．在基频功率小于 1W 的情况下，相位匹配过程能够给出较大的二次谐波强度，因此，相位匹配 SHG 法可用于非线性光学系数的绝对测量，在过去较长时间内，对 KDP 和 ADP 等晶体的绝对测量研究得最多．关于这种方法的测量原理与测量方法可参阅有关专著．相位匹配 SHG 法也可用于非线性光学系数相对值 χ_r 的测量，通常都是以 KDP 和 ADP 晶体的 χ_{36}作为参比标准，在同样的实验条件下，先、后测定待测晶体和参比晶体的倍频功率 $s_{2\omega}$，以及两晶体的有关参数 n_{o1}，n_{e1}和晶体通光长度 l 等，就可得到相对值：$\chi_r=\chi_{in}$(待测晶体)/χ_{36}(KDP，ADP)或写成 $d_r=d_{in}/d_{36}$(KDP，ADP)．然后通过相对值 χ_r，即可算出待测晶体的非线性光学系数 $\chi_{in}=\chi_r\chi_{36}$(KDP，ADP)．

有些晶体不能实现相位匹配(α-SiO_2 晶体)，也有一些晶体的部分非线性光学系数不参与相位匹配，所以需要用其他方法来测定 χ_{in}，1962 年，Maker 等在不能实现相位匹配的倍频效应实验中发现倍频光强度随晶体样品转动，而出现近似周期性的变化条纹，称为 Maker 条纹．通过对这些条纹便可测定非线性光学系数 $\chi_{in,(din)}$，也可以用 KDP 晶体作为参比晶体，来测出待测晶体的非线性光学系数相对值．

$d_{36}(1.15\mu m)=6.2\times10^{-13}m/V$；

$d_{36}(1.318\mu m)=6.0\times10^{-13}m/V$.

χ_{36}有效非线性光学系数公式如下：

$$d_{eff}=\chi_{eff}=F_1(\theta_m,\varphi,\chi_{in})=d_{eoe}=d_{oee}=d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi,$$

$$d_{eff}=\chi_{eff}=F_2(\theta_m,\varphi,\chi_{in})=d_{36}\sin\theta\sin2\varphi,$$

式中，χ_{in}为晶类二阶非线性光学系数矩阵(χ_{in})中的独立分量(见表1.7)θ,φ为相位匹配角.

激光损伤阈值(辐射沿 z 轴传播，晶体极化沿 x 轴，高纯度晶体)

$\lambda/\mu m$	τ_p/ps	$I/(\times10^{12}W\cdot cm^{-2})$
0.3547	17	2.5～5.0
0.532	21	1.1
1.064	30	2.3

注：损伤阈值是晶体的非线性光学性能的一个基本参数，它标志着晶体被使用时的基频光强功率大小的最高限度.

线性吸收系数(α)

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.35～0.53	<0.005
0.78	0.024
0.89	0.015
1.06	0.03～0.05
1.315	0.3

能量转换效率(η). 在 $10^9W/cm^2$ 的功率密度和脉宽 $\tau_p=150ps$，晶体长度 $l=2.5cm$ 的实验条件下，以 Nd：YAG 激光辐射 I 型切割晶体，基频光(1.06μm)转换到二次谐波的能量效率 $\eta=32\%$.

电光系数①(γ)如下：

$$\gamma_{63}^{\sigma}=-10.5\times10^{-12}m/V,$$

① 晶体在给定波长(λ)的光照射下，测得了该晶体的折射率(n_o)，再通过施加给晶体的纵向半波电压(V_π)的测量值，根据式(1.106)便可求得该晶体的电光系数(γ_{63}).

$$\gamma_{63}^{s} = 9.7 \times 10^{-12} \text{m/V},$$

$$\gamma_{41}^{\sigma} = 8.6 \times 10^{-12} \text{m/V},$$

式中,γ 上角的 σ 表示晶体应力为零,s 表示晶体应变为零.

半波电压(V_π).半波电压和电光系数一样,为电光晶体的一项基本参数,晶体的电光系数越大,相应的半波电压(V_π)越低.

当 $\lambda = 550\text{nm}$,KDP 晶体的 $n_o = 1.512$,电光系数(γ_{63}) $= 10.6\times10^{-12}\text{m/V}$时,由式(1.106),可求得 KDP 晶体纵向半波电压$V_\pi = 7.45\text{kV}$.

测得了 KDP 晶体的纵向半波电压、晶片厚度以及通光长度后,就可由式(1.110),求得 KDP 晶体的横向半波电压(V_π).

3.3.3 KDP 晶体的主要用途

KDP 晶体具有多功能性质.其主要用途如下:

(1) 可对波长 λ 为 1.06μm 激光,实现二倍频、三倍频和四倍频,也可对染料激光器实现二倍频.并可作为一般晶体的相对倍频系数的标准参比晶体.

(2) 可为制作高功率的激光倍频器和参量振荡器的材料.

(3) 可用来制作激光 Q 开关,并可与激光器组成 Q 开关激光器,用于产生巨脉冲激光.

(4) 可用来制作电光调制器、偏转器和固态光阀显示器.

(5) 可用来制作压电换能器等.

§3.4 DKDP(磷酸二氘钾)晶体

磷酸二氘钾晶体[$K(D_xH_{1-x})_2PO_4$,简称 DKDP 晶体],它是 KDP 的同位素化合物.DKDP 有两种晶型,一种为四方相,对称性属于 KDP 型,这种类型的晶体具有优良的电光性能,诸如半波电压低、线性电光系数大、透光波段宽、光学均匀性优良,并能生长为大尺寸的晶体等,正因为如此,从 20 世纪 60 年代起至今,DKDP 晶体一直是人们最常用的一种电光晶体材料,也是当代高功率激

光核聚变装置中所使用的高能量负载的倍频材料;另一种为单斜相,晶体的对称性:点群为 C_2-2,空间群为 $C_2^2-P2_1$,晶胞参数为 $a=7.37\pm0.01$ Å,$b=14.73\pm0.01$ Å,$c=7.14\pm0.01$ Å,$\beta=92.0°$. 单斜相晶体无实用价值,而且是生长四方相 DKDP 晶体的主要困难之一. 一般所指的氘化 KDP 晶体是专指四方相 DKDP 晶体而言的.

3.4.1 DKDP 原料的合成[3]

DKDP 晶体原料的合成,首先由重水(D_2O)与五氧化二磷(P_2O_5)化合,而形成氘化磷酸(D_3PO_4),然后在 D_3PO_4 中滴入 K_2CO_3 进行复分解反应,从而形成 KD_2PO_4. 合成的化学反应式为

$$3D_2O+P_2O_5=2D_3PO_4 \qquad \text{放热反应,}$$

$$2D_3PO_4+K_2CO_3=2KD_2PO_4+D_2O+CO_2\uparrow.$$

在整个反应过程中,要严格地防止氢与氘间的同位素交换反应,因此,整个反应过程应在干燥的环境条件下进行.

合成后的 D_3PO_4 经化学分析证明,往往含有一定量的偏磷酸、焦磷酸以及磷酸化合物,为了使这些不纯物转化为氘化磷酸(D_3PO_4),必须在密闭的回流瓶中进行沸腾回流,回流时间约为 12～14h,这样所得到的 D_3PO_4 便可用于生长 DKDP 晶体的原料.

将上述回流过的 D_3PO_4 转移到育晶器中,然后将干燥过的无水 K_2CO_3 配成浓 D_2O 溶液,再缓慢地滴加到盛有 D_3PO_4 的育晶器中. 根据 DKDP 在重水中的溶解度曲线,配成一定浓度的 DKDP 溶液;或将合成的 DKDP 晶体原料直接加入重水中,再配成一定浓度的 DKDP 溶液,以供生长 DKDP 晶体.

氘在晶相和相应的液相中的分配系数约等于 1 左右,因此要获得高含氘量的四方相 DKDP 晶体,必须在高含氘量的重水溶液中生长,一般市售重水的含氘量 $\left(\frac{D}{D+H}\right)>99\%$.

3.4.2 DKDP 晶体生长[36~40]

根据DKDP在重水中的溶解度及其温度系数均较大，且生长起始温度较低，同时为了防止氘与氢间的交换发生，通常采用空气浴溶液缓慢降温法来生长DKDP晶体，育晶装置见图3.3.

采用溶液缓慢降温法生长DKDP晶体，通常所遇到的最大困难是四方相晶体在生长过程中有时发生相变或出现单斜相，一旦发生四方相到单斜相的相变或出现单斜相晶体，四方相晶体就很难再继续生长，因此，在四方相DKDP晶体生长过程中，如何抑制或避免四方相相变或单斜相的出现，已成为生长优质大尺寸DKDP晶体技术成败与否的关键，为此必须测定DKDP两种晶型晶体各自在重水溶液中的溶解度曲线及其相变温度.

测定重水溶液的溶解度的方法，一般可采用光学效应法或吊晶法.观察吊晶附近的溶解涡流和生长涡流发生或消逝的情况，涡流消逝时的温度即为溶液的饱和温度，测定时溶液要进行搅拌，以便使溶液的温度与浓度保持均匀状态.

DKDP两种晶型的溶解度曲线在较高温度区和较低温度区是分开的.在较高温度区，四方相的溶解度大于单斜相；在较低温度区则相反.随着温度的升高或降低，两条溶解度曲线分开也越大，即两者的溶解度差别也越大.DKDP的两种晶型的溶解度曲线如图3.8所示.若在DKDP两条溶解度曲线的交点S以上温度来生长DKDP晶体，则由于单斜相的溶解度小于四方相，因而容易出现单斜相的干扰；如在交点S以下的温度来生长DKDP晶体，虽然可以避免单斜相出现的干扰，但也存在着较低温度下生长晶体的弊端，诸如晶体易于楔化、生长速度小等缺点.为了能在较高的起始温度下，用缓慢降温法生长亚稳四方相晶体，而又不引起单斜相的干扰，必须将不同含氘量溶液的单斜相第二溶解度曲线与四方相的晶变温度测定出来，这样便可确定了亚稳四方相晶体的生长条件.

配制含氘量不同的DKDP溶液，利用光学效应法，从低温开

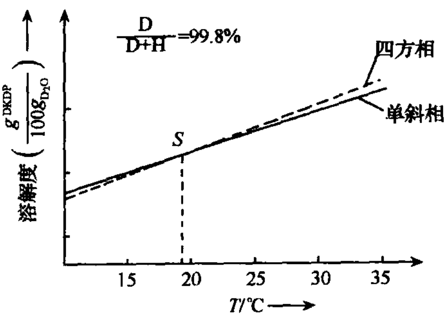


图 3.8 DKDP的两种晶型的溶解度曲线.

始，依次测定两相的饱和点温度，然后在四方相晶种存在的情况下，测定出单斜相自发析出晶体的温度（即单斜相的第二溶解温度）. 现以 $y=\frac{D}{D+H}$mol%=89.8mol%的重水溶液为例来说明. 测量的结果列于表 3.1 中.

表 3.1 光学效应法测定溶解度一览表

重水溶液的溶解度/wt%	四方相饱和温度/℃	单斜相饱和温度/℃	单斜相自发析晶温度/℃
49.16	91.35	95.55	91±1*
47.51	86.35	90.05	85±1
45.42	81.40	83.70	78±1
43.37	74.4	76.80	70±1
41.47	64.70	66.40	58±1
37.38	59.50	60.35	53±1
35.08	52.80	53.35	46±1

*四方相晶种已发生相变.

根据表 3.1 中所列出的数据，可绘出图 3.9.

在不同浓度的重水溶液中，单斜相的自发析出晶体的温度，构成了它的第二溶解度曲线，此曲线与四方相溶解度曲线相交于 m

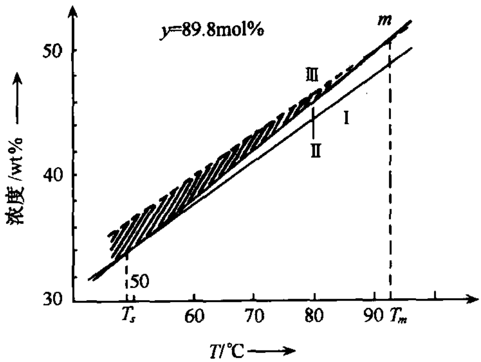


图 3.9　单斜相的第二溶解度曲线与溶液的亚稳定区.

点,该点的温度为 T_m,凡高于 T_m 时的测量温度,溶液中的四方相晶种便发生相变,这表明在高于 T_m 的温度下,四方相在溶液中已不能亚稳的存在. m 点(温度)实际上是四方亚稳相溶解度曲线的终点. T_s 点为四方相溶解度曲线与单斜相溶解度曲线的交点温度,在 T_s 和 T_m 温度区间内,即曲线Ⅱ与曲线Ⅲ之间的区域(图的阴影部分),即为可能生长四方亚稳相晶体的区域,晶体生长区域越靠近 T_m,该区域就越窄,单斜相干扰的可能性也就越大.

同样,对于其他含氘量不同的溶液也都有其相应的单斜相的第二溶解度曲线和 T_m. T_m 和 T_s 均随含氘$\left(y=\frac{D}{D+H}\text{mol}\%\right)$量的增加而降低,或者说 T_m 和 T_s 随着溶液氘含量的降低而升高,测得的几种含氘量不同溶液的 T_s 和 T_m 列入表 3.2 中.

表 3.2　不同溶液的 T_m 和 T_s

y/mol%	T_s/℃	T_m/℃	晶变温度 T_t/℃
97.8	28±1	78±2	56±3
96.6	32±1	85±2	60±3
93.5	42±1	88±2	66±3
89.8	49±1	91±2	70±3
88.0	54±1	96±2	77±3

T_s,T_m 与 y 的关系曲线和亚稳四方相晶体生长区绘于图 3.10.

图 3.10 中的曲线 I 和曲线 Ⅲ 分别表示 T_s-y 和 T_m-y 的关系曲线.

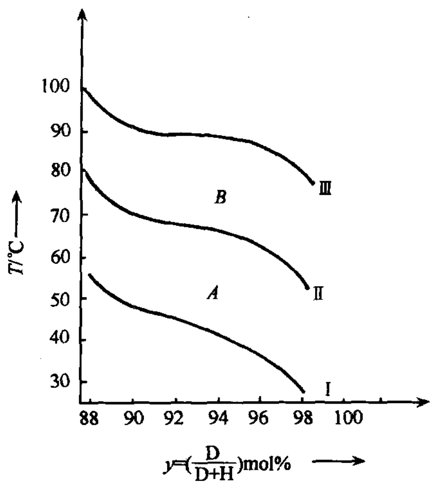


图 3.10 T_s,T_m 与 y 的关系曲线和亚稳四方相生长区.

实际工作中发现,亚稳四方相在低于单斜相析晶的 T_m 温度下,即可发生相变,所以亚稳四方相的生长区比溶液的亚稳区要窄,为了确定这一区域的界限,有必要测定亚稳四方相的晶变温度 T_t. 为此,在含氘量已知的溶液中,先测定两相的饱和温度,然后置四方相晶种于溶液中,在烘箱中控制溶液温度比四方相饱和温度低 0.5～0.8℃,放置 2～4h,观察四方相晶种是否发生晶变,然后将溶液的饱和点温度每升高几度(℃)便观察一次,直至观察到晶变,所测定的实验结果列入表 3.2 第四列中,据此可绘出如图 3.10 中所示的曲线 Ⅱ,从该曲线中可看出,溶液的亚稳定区可划分为亚稳四方相生长区(A)和亚稳四方相不稳定区(B)两个区域,四方相 DKDP 晶体在溶液的四方亚稳区中生长,而不发生晶变.

从表 3.2 中可看到，T_t 比 T_s 高出 20～30℃，因此，四方亚稳相晶体生长区间是相当宽的.

3.4.3 DKDP 晶体生长中应注意的几个问题

1. **溶液的 pD 值对晶体生长的影响** 纯 DKDP 溶液的 pD 值为 2.9～3.2. 重水中含氘量$\left(\frac{D}{D+H}\%\right)$为 99.84%～99.90%时，其电导率($\chi$)约为 $1\times10^5\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$. 当 DKDP 溶液的 pD 值等于 3.1 左右时，易于发生四方相转变为单斜相的晶变问题，在这时候，来培育大尺寸晶体就困难了. 若向 DKDP 溶液中加入纯 K_2CO_3(AR)，使其 pD 值增大到 3.8～4.3 时，便能减小或完全抑制出现四方相晶变的现象，但晶体柱面{100}生长速度加快，z 向生长速度相对减慢，这样有损于晶体的利用率.

2. **溶液过饱和度对晶体生长的影响** 各种不同 pD 值的 45℃的饱和溶液，在强烈地搅拌情况下，比单斜相的过饱和度在温度高达 10℃以上时仍不出现杂晶，这表明有可能在较大的过饱和度下来生长四方相晶体，但必须严格控制晶体生长的降温速度，以保持整个溶液的过饱和度是均匀的.

正常的降温速度取决于以下几个因素：晶体生长速度、溶液的体积(V)与晶体生长总表面积(S)之比(V/S)(称为体面比)，溶液的氘含量、溶液的 pD 值、纯度、生长温度以及溶液的运动状态等因素. 忽略上述任一方面的因素都有可能导致单斜相的出现，为此，要作综合分析，以决定其适宜的降温速度.

3. **晶种的选择与下晶种温度** 在四方相的溶解度小于单斜相的溶解度区域内，可以采用自发成核的方法来生长四方相 DKDP 晶种，但这样所需的时间较长，生长质量也难于控制. 一般采用 DKDP 晶体的 z 向切片作为晶种，经过成锥阶段，再过渡到透明生长. 优选晶种是生长 DKDP 晶体的关键问题之一. 单斜相一旦从晶种内部发生就会很快的蔓延，破坏力很大，致使无法生长

四方相晶体. 如若晶种本身存在着缺陷,在晶体生长过程中,往往会在缺陷处发生晶变. 在同样的生长溶液中,下种温度若过高于四方相的饱和点温度,如超过 0.5～1℃,晶种一旦发生溶解,而后在晶种恢复生长过程中,易发生相变,或在晶种上寄生单斜相杂晶,从而便导致了生长工作的失败. 因此,在下晶种前,必须严格测定四方相晶种在溶液中的饱和点温度,在接近高于饱和点温度0.1～0.2℃时下晶种,等晶种微溶后,当即降低到恢复晶种生长的温度.

4. *DKDP 溶液的过热处理* 对于同样浓度和同样 pD 值的 DKDP 溶液,在高于单斜相饱和点温度 10～15℃进行过热处理,过热时间为几十个小时,这样便可提高 DKDP 溶液的稳定性,有利于生长四方相 DKDP 单晶.

5. *晶体转速与育晶器底部温度* 对同样浓度的 DKDP 溶液,适当的加快晶体转速和少许提高育晶器底部加热器的温度,有利于抑制或避免单斜相在溶液中出现.

3.4.4 DKDP 晶体的主要性质[4,41～46]

光性:负光性单轴晶 $n_o > n_e$.

氘含量:大于 95%.

透光波段:0.2～2.0μm.

密度(g/cm^3):2.355.

硬度:2.5Mohs.

热导率($w/cm \cdot K^{-1}$):$\begin{cases} k_1 = k_2 = 1.9 \times 10^{-2}, \\ k_3 = 2.1 \times 10^{-2}, \end{cases}$

热膨系数/k:$\alpha_1 = \alpha_2 = 19 \times 10^{-6}$;居里温度(K):123.

折射率色散公式[$\lambda(\mu m)$]($T = 300K$):

$$n_o^2 = 1.661145 + \frac{0.586015\lambda^2}{\lambda^2 - 0.06017} + \frac{0.691194\lambda^2}{\lambda^2 - 30},$$

$$n_e^2 = 1.687499 + \frac{0.44751\lambda^2}{\lambda^2 - 0.017039} + \frac{0.596212\lambda^2}{\lambda^2 - 30}.$$

折射率标准值如下：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
0.266	1.5546	1.5085
0.355	1.5263	1.4841
0.532	1.5085	1.4690
0.694	1.5020	1.4635
1.064	1.4928	1.4555

相位匹配角(θ_m)如下：

波长 $\lambda/\mu m$	相位匹配类型	θ_m
0.532	I	52°
1.064	I	37°
	II	53.5°
1.056	I	90°

非线性光学系数

$$\chi_{36} = d_{36}(1.06\mu m) = (0.9 \pm 0.04)d_{36}(KDP)$$
$$= (4.02 \pm 0.1) \times 10^{-13} m/V.$$

有效非线性光学系数公式

$$\chi_{ooe} = d_{ooe} = d_{36}\sin\theta\sin2\varphi,$$
$$d_{eoe}(\text{II}) = d_{oee} = d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi.$$

激光损伤阈值：大于 $5GM/cm^2$.

能量转换效率(η)如下：当功率密度为 $10^9/cm^2$，$\tau_p = 1.5ps$. 晶体通光长度(l)为 2.5cm 时，$\eta = 32\%$.

电光系数(γ_{63})：$\gamma_{63} = 26.4 \times 10^{-12} m/V$.

半波电压(kV)：$V_\pi = 3 \sim 5kV(\lambda = 6328Å)$.

消光比：大于 10 000：1.

线性吸收系数(α)如下：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.53	0.005
1.06	0.005
1.315	0.025

相对介电常数(1kHZ,25℃)：

$$\epsilon_{11}^S : 65, \epsilon_{33}^T = 50, \epsilon_{11}^T = 58, \epsilon_{33}^S = 48.$$

3.4.5 DKDP 晶体的主要用途

(1) DKDP 晶体是一种性能优良的电光晶体，在激光技术、光学信息处理和光通信等领域中有着广泛的应用，可用于制作电光调制、偏转、调 Q 等器件. DKDP 晶体也是高功率脉冲激光器的调 Q 的关键材料之一，并可制作高速摄影的光快门等.

(2) DKDP 晶体可用于制作高峰值功率和大平均功率的激光倍频器等.

§3.5 ADP(磷酸二氢铵)晶体

磷酸二氢铵晶体($NH_4H_2PO_4$)，简称 ADP 晶体. 1938 年，Bush 等就对 ADP 晶体生长习性进行了研究，指出它的外形是由四方锥与四方柱两个单形相聚合而成的聚形. 20 世纪 40 年代，人们发现了 ADP 晶体具有压电性，当时由于战争的需要，将 ADP 晶体的压电效应应用到声纳方面取得成功，并利用电场产生的超声波进行探伤和海底探矿等，因此，该晶体曾一度得到大量生产. 人们还详细地研究了溶液中 Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} 等杂质离子和溶液的 pH 值对晶体生长形态与性能的影响，发现了晶体外形产生楔化的主要原因是由上述杂质引起的.

20 世纪 60 年代初激光技术出现后，发现了 ADP 晶体是一种性能较优良的非线性光学晶体，可对 1.06μm 激光实现二倍频、三倍频和四倍频，对染料激光可实现二倍频，并常作为其他非线性光学晶体性能的参比晶体. 此外，ADP 晶体还具有多功能性质，不仅是倍频晶体、电光晶体，也是一种性能良好的 X 射线分光晶体.

近年来，人们对 ADP 晶体的研究并未终止，主要集中在快速生长优质大尺寸晶体以及 ADP-KDP 混晶等方面的研究.

一般认为 ADP 晶体结构与 KDP 晶体的是同型的，但 KDP

晶体为铁电体，而 ADP 晶体可转变为反铁电体. 在反铁电居里温度（-125℃）以上时，点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$，而在此温度以下，则是反铁电相，点群变为 D_2-222. ADP 晶体在室温时的晶胞参数为：$a=7.502$Å，$c=7.546$Å. 在 ADP 晶体结构中，PO_4 基团和 O—H…O 氢键的排列规律均和 KDP 晶体的情况相同，NH_4 基团处于 KDP 晶体中 K 原子的位置. 中子衍射表明，在相变温度以下，PO_4 基团发生了显著的畸变，而 NH_4 基团在居里点以上时，N—H…O 键全为一样长，但在居里点以下时，同一个 NH_4 基团中，4 个 N—H…O 键却不一样长了. 在反铁电相时，ADP 晶体结构中的 PO_4 基团的畸变和 NH_4 基团的畸变都可产生偶极子. 这些偶极子的极化方向有两个（$+b$ 方向和 $-b$ 方向），而且 PO_4 基团与相邻的 PO_4 基团，NH_4 基团与相邻的 NH_4 基团的偶极子取向刚好相反，从而使整个晶体没有静电矩. 在 KDP 晶体结构中，K 原子为一球体，而不是一个基团，从而与 ADP 晶体在物性上表现出差异.

3.5.1 ADP 晶体生长[47~50]

ADP 晶体一般采用水溶液缓慢降温法生长. 在同样的生长条件下，ADP 晶体比 KDP 晶体的生长速度慢，生长条件的变化对晶体生长的影响更为敏感，易于产生层状白云、包裹体、添晶和楔化等缺陷，致使生长优质特大尺寸的 ADP 晶体更为困难.

在 ADP 晶体生长溶液体系中，存在着 NH_4^+，H^+，H_3O^+，OH^-，PO_4^{3-}，HPO_4^{2-} 和 $NH_3 \cdot H_2O$，H_3PO_4 等组分，当改变溶液的 pH 值时，溶液中存在的这些离子和分子所占有的比例将发生变化，为了分析这种变化情况，简便地可把整个溶液体系假设为磷酸和氢氧化铵（NH_4OH）两种体系的总和. 对溶液的磷酸体系中的各种有关离子的变化，在前面论述 KDP 晶体生长时已得出了磷酸体系在不同 pH 的变化时，各种有关离子的百分比变化的分布图（见图 3.5）.

现仅需论述 ADP 溶液中的氢氧化铵（NH_4OH）体系，便可说明各种有关离子在溶液中所占有的比例，在 NH_4OH 体系中，有

$$\alpha_0 = \frac{[NH_3 \cdot H_2O]}{c} = \frac{k_a}{k_a + [H^+]},$$

$$\alpha_1 = \frac{[NH_4^+]}{c} = \frac{[H^+]}{k_a + [H^+]},$$

式中,c 为 NH_4OH 体系中离子的总浓度$=[NH_3 \cdot H_2O]+[H^+]$,k_a(电离常数)$=10^{-14}/k_\beta, k_\beta=1.8\times10^{-5}$.

由上式可以得到,在 NH_4OH 体系中,不同 pH 值条件下的各种有关离子存在的分布关系图,如图 3.11 所示.

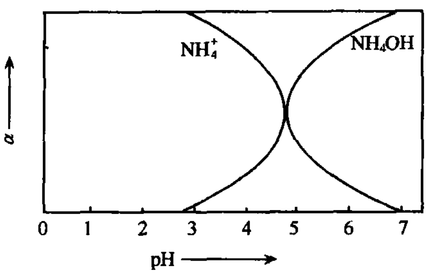


图 3.11 NH_4OH 体系中在不同 pH 值时各种有关离子存在的分布图.

从图 3.5 和图 3.11 中可看出,当溶液的 pH 值不同时,溶液中的 NH_4^+,$H_2PO_4^-$,HPO_4^{2-},PO_4^{3-} 和 $NH_3 \cdot H_2O$,H_3PO_4 所占有的百分数大不相同,在 pH=4.5 左右时,$H_2PO_4^-$ 离子占有磷酸溶液体系离子总数的 99%,NH_4^+ 离子占有 NH_4OH 溶液体系离子总数的大约 70%,$HN_3 \cdot H_2O$ 分子占有 NH_4OH 溶液体系离子总数的 30%,而其他离子所占有的百分数甚小.当 pH=3.5~1.0 时,随着溶液的 pH 值降低,溶液中的 $H_2PO_4^-$ 离子逐渐减少,NH_4^+ 离子数逐渐增多.当 pH=2.0 时,$H_2PO_4^-$ 离子占有的百分数降低为原来的 50%,而 NH_4^+ 离子却增加到 NH_4OH 溶液体系的 90%以上,其他的磷酸体系离子相应地有所增加,而 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子数减少.当 pH>4.8 时,$H_2PO_4^-$,NH_4^+ 在溶液中的离子数均随着溶液 pH 值的增加而减少,而其他离子和分子数不断地增加.由上述分析结果来看,在 pH 处在 2.0~4.8 的范围内时,溶液中的 $H_2PO_4^-$

和 NH_4^+ 离子数占有绝对优势，即在溶液中的生长基元的数目比在其他 pH 值的条件下的多，因此，在单位时间内扩散到生长界面的生长基元数目多，而有利于晶体生长.

生长优质大尺寸 ADP 晶体成败的关键问题，除了溶液具有适宜的性质外，还要注意到光学纯的结晶原料、优质晶种、严格而精确地控制晶体生长过程中的降温速度等因素. 晶体的生长速度大小主要取决于溶液的过饱和度，而过饱和度的大小又取决于溶液的准稳定区的大小，要确保晶体始终在准稳定区生长，并在保证晶体生长质量的前提下，为了缩短晶体的生长周期，应尽量加快晶体生长速度.

3.5.2 ADP 晶体的主要性质[51~54]

光性：负光性单轴晶（$n_o > n_e$）.

透光波段：0.184～1.5μm.

密度（g/cm^3）：1.803.

硬度：2.0Mohs.

折射率色散公式（$T=248$℃，λ：μm）与上述 KDP 晶体的相同.

将折射率色散公式中待定常数代入后为

$$n_o^2 = 2.302842 + \frac{0.011125165}{\lambda^2 - 0.013253659} + \frac{15.102464\lambda^2}{\lambda^2 - 400},$$

$$n_e^2 = 2.163510 + \frac{0.009616676}{\lambda^2 - 0.01298912} + \frac{5.919896\lambda^2}{\lambda^2 - 400}.$$

折射率标准值（$T=25$℃）

λ/μm	n_o	n_e
0.266	1.5791	1.5261
0.355	1.5481	1.4989
0.532	1.5275	1.4815
0.694	1.5193	1.4754
1.064	1.5065	1.4681

相位匹配角(θ_m)

匹配类型	基频光波长/μm	相位匹配角
Ⅰ	0.694	51.9°±1°
Ⅰ	1.064	41.7°
Ⅰ	1.70	59.7°
Ⅱ	0.750	90°
Ⅱ	1.064	61.6°

非线性光学系数(χ_{in}或 d_{in})

$$\chi_{36} = d_{36}(0.6943\mu m) = (4.87 \pm 0.28) \times 10^{-13} m/V,$$

$$d_{36}(0.8250\mu m) = (6.6 \pm 1.4) \times 10^{-13} m/V,$$

$$d_{36}(1.058\mu m) = (5.58 \pm 0.28) \times 10^{-13} m/V,$$

$$d_{36}(1.15\mu m) = (5.44 \pm 1.4) \times 10^{-13} m/V,$$

$$d_{36}(1.064\mu m) = 7.6 \times 10^{-13} m/V.$$

有效非线性光学系数公式与 KDP 晶体的类同,即

$$d_{ooe} = d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi,$$

$$d_{eoe} = d_{oee} = d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi.$$

激光损伤阈值(Ⅰ)$>6\times10^9 W/cm^2(\lambda=0.532\mu m)$.

电光系数:$\gamma^\sigma_{63}=(8.2\pm0.4)\times10^{-12}m/V$.

半波电压(V_π):$V_\pi=9.0kV$.

消光比:>10000:1.

线性吸收系数(α)

λ/μm	α/cm^{-1}
0.266	0.035
0.79	0.03
0.89	0.038
1.06	0.1

3.5.3 ADP 晶体的主要用途

ADP 晶体具有多功能性质.它的主要用途如下:

(1) 可用于激光系统中产生倍频、差频、光参量振荡、双光子吸收和非线性光谱等器件.

(2) 可用于制造电光调制器、Q 开关、光阀等,有较高的灵敏度.

(3) 可用于制作 X 射线分光元件,以分析 12Mg～27Co 号元素.

(4) 可用来制作压电换能器、谐振器等.

§3.6 DCDA(砷酸二氘铯)晶体[55,56]

砷酸二氘铯简称 DCDA 晶体,它是一种性能优良的电光晶体,在 KDP 型晶体中,该晶体的纵向半波电压最低,电光系数最大,同时在非线性光学领域中,DCDA 晶体是一种高转换效率的优良倍频晶体,它的激光损伤阈值比 $LiIO_3$,$BaNaNb_5O_{15}$,$LiNbO_3$ 等晶体的激光损伤阈值都要高,可实现 90°最优相位匹配,同时具有比较低的光吸收(与 KDP,CDA 晶体相比),该晶体还可使用于多模激光,实现倍频转换等.

3.6.1 DCDA 原料的合成

DCDA 原料是由重砷酸(D_3AsO_4)和碳酸铯(Cs_2CO_3)合成的,即

$$2D_3AsO_4+Cs_2CO_3=2CsD_2AsO_4+D_2O+CO_2\uparrow.$$

重砷酸是由五氧化二砷(As_2O_5)溶解在重水中制得,化学反应式为

$$As_2O_5+3D_2O\xlongequal{\triangle}2D_3AsO_4.$$

或采用高纯金属砷用浓硝酸氧化的方法制备,化学反应式如下:

$$3As+5HNO_3+2H_2O=3H_3AsO_4+5NO\uparrow.$$

为了加快反应,在反应过程中,滴加适量的浓盐酸,整个反应过程是在磨口的回流装置中不断地加热条件下进行的,待砷反应完全

后，将制得的砷酸溶液移入蒸发皿中，待蒸发到干，然后再置于300～350℃马弗炉烧结2h. 便可得到高纯固态的 As_2O_5，将所获得的 As_2O_5 溶解在重水中，即可得到重砷酸（D_3AsO_4）、重砷酸和碳酸铯反应，便可合成为 DCDA 原料.

3.6.2 DCDA 晶体生长

DCDA 溶解度曲线. 采用光学效应法测定 DCDA 在重水中的溶解度曲线，并用最小二乘法进行了拟合，得到如图 3.12 所示的曲线.

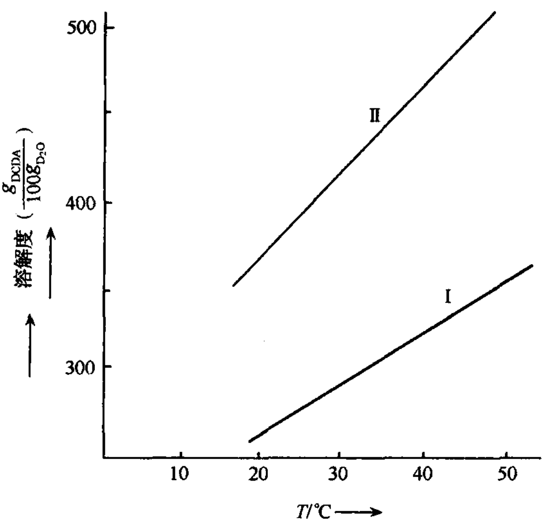


图 3.12 DCDA 在 D_2O 中的溶解度曲线.

曲线（Ⅰ）是化学计量比（$Cs_2CO_3/As_2O_5=1.41$）溶液中DCDA溶解度曲线，溶液的 pD=4.9，氘含量为 93.3%D. 曲线（Ⅱ）是 $Cs_2CO_3/As_2O_5=2.0$ 的溶液中 DCDA 的溶解度曲线，溶液的 pD=8.4，氘含量为 94.9%D.

DCDA 在 D_2O 中的溶解度较大，并具有较大的正溶解度温度系数，且随着溶液的 pD 值的升高，溶解度显著增大.

由于 DCDA 在重水(D_2O)中的溶解度及其温度系数均较大，因此，生长 DCDA 晶体一般都采用溶液缓慢降温法. DCDA 晶体生长一般分为两个阶段，即晶体成锥生长与晶体透明生长两个阶段.

1. 晶体成锥生长　当采用 z 切型晶片作晶种时，欲使锥面{101}恢复成一个完整的晶锥，与 KDP 型其他晶体相比，DCDA 晶体成锥较为困难，在一般情况下，当降温至晶种开始生长时，晶体很容易在各顶角生长出分离的小实锥或搭起落角蓬，当落角蓬生长到一定时间后，又回折成多个生长锥，这些分离的生长锥很难合拢成一个晶锥，这一特性主要是由于 DCDA 过饱和溶液的粘度比一般水溶液的大得多，晶体生长基元不易于扩散到晶体生长位置所造成的结果. 成功的成锥条件为

(1) 要用宏观完整、边角无损的 z 型切片作为晶种.

(2) 溶液的 pD 值不宜太大，一般 pD<6 为宜.

(3) 成锥时要求溶液的过饱和度较大.

(4) 生长温度在 50℃以下，比较容易成锥.

2. 晶体透明生长　DCDA 晶体和 KDP 型其他晶体类似，晶体在透明生长时，柱面{100}常出现楔化现象. 引起晶体楔化的主要因素有：溶液的 pD 值、杂质离子和溶液的过饱和度等. 溶液的 pD 值在 8 以下时，晶体柱面易出现不同程度的楔化现象；当溶液的 pD 值在 8 以上时，楔化明显减轻；当用高纯度原料生长晶体，晶体不易楔化，适当的溶液过饱和度，晶体的柱面不楔化.

3.6.3 DCDA 晶体的主要性质[57~59]

光性：负光性单轴晶，$n_o>n_e$.

透光波段：0.28～1.7μm.

折射率色散关系($\lambda/\mu m$)

$$n_o = 2.40817 + \frac{2.212173\lambda^2}{\lambda^2 - 126.871163} + \frac{0.015598}{\lambda^2 - 0.019101728},$$

$$n_e = 2.345809 + \frac{0.651843\lambda^2}{\lambda^2 - 127.3304614} + \frac{0.015141}{\lambda^2 - 0.016836101}.$$

折射率的标准值如下：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
0.266	1.6458	1.6205
0.355	1.5975	1.5761
0.532	1.5692	1.5496
1.064	1.5499	1.5341

相位匹配角(θ_m)：根据负光性单轴晶求相位匹配角(θ_m)公式[见式(1.45)]，可以算出 I 类相位匹配角$(\theta_m)_{\rm I} \approx 79°21'$(室温).

非线性光学系数

$$\chi_{36} = d_{36}(1.06\mu m) = (4.02 \pm 0.46) \times 10^{-13} m/V.$$

有效非线性光学系数公式如下：

$$d_{ooe} = d_{36}\sin\theta\sin2\varphi,$$

$$d_{eoe} = d_{oee} = d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi.$$

表面激光损伤阈值：$I > 2.6 \times 10^8 W/cm^2$，($\lambda = 1.06\mu m$，$\tau_p =$ 12ns).

线性吸收系数(α)：$\alpha = 0.01 cm^{-1}$($\lambda = 1.06\mu m$).

半波电压和电光系数：由于 DCDA 晶体的点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$，因此只有两个独立的线性电光系数，即 γ_{63}和 γ_{41}. 可采用在平行偏光下施加电压的方法来测量沿光轴方向通光的纵向半波电压 V_π，再根据 $\gamma_{63}^T = \frac{\lambda}{2n_o^3 V_\pi}$公式来计算出相应的电光系数 γ_{63}. 在温度为 10～30℃范围内，V_π 随温度的变化基本上是线性的，即

$$V_\pi = aT + b.$$

n_o 在室温情况下，变化是很小的，可视为近似常数.

DCDA 晶体的电光系数如下：

λ/Å	V_π/kV	$\gamma_{63}^{g}/(\times10^{-12}\text{m}\cdot\text{V}^{-1})$
4 000	1.3	38.3
5 500	1.95	36.6
7 000	2.3	41.9
10 642	/	24.3

氘含量大于 85%.

3.6.4 DCDA 晶体的主要用途

(1) DCDA 晶体是一种很有实用价值的电光晶体.

(2) DCDA 晶体为一种高转换效率的倍频晶体,可用于巨脉冲激光倍频.

(3) DCDA 晶体比较突出的优点是:它在室温下相位匹配角约为 80°,在 112℃左右可实现 90°相位匹配,可用加大测量晶体长度来进一步提高其能量转换效率.

KDP 型晶体中还有一些非线性光学晶体,诸如:$ND_4D_2PO_4$,RbH_2PO_4,RbD_2PO_4,CsH_2AsO_4,KH_2AsO_4,RbH_2AsO_4,RbD_2AsO_4,$NH_4H_2AsO_4$,$ND_4D_2AsO_4$ 等晶体.

§3.7 KTP($KTiOPO_4$)型晶体概述[60,61]

磷酸钛氧钾($KTiOPO_4$,KTP)晶体是一种综合性能最为优异的非线性光学晶体材料之一,它具有大的非线性光学系数与电光系数,宽的透光波段,能在较宽波长范围内和室温下实现相位匹配、高的激光损伤阈值、高的能量转换效率、热稳定性优良等优点,正因为它具有这些优良性能,从而促成了 KTP 晶体广泛应用于激光倍频、和频和差频、光参量振荡、电光调制、Q 开关、声光调制和建立在 KTP 单晶基础上的光波导器件,另外 KTP 薄膜材料发展很快.对于 Nd 离子激光与可见和近红外的频率转换,用途最广最优秀的材料当推 KTP 型晶体材料.

KTP 晶体从磷酸盐溶液中生长出的外形，如图 3.13 所示.[62]

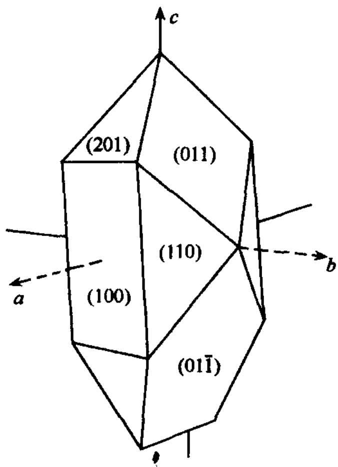


图 3.13 KTP 晶体生长外形示意图.

从图 3.13 中可以看出，KTP 晶体外形是由 6 个四种类型的单形：{100}，{201}，{01 $\bar{1}$}，{20 $\bar{1}$，{01 $\bar{1}$}和{110}相聚合而成的聚形，其中{100}为平行双面，{201}和{20 $\bar{1}$}为反映双面，{011}和{01 $\bar{1}$}为轴双面，{110}为斜方柱单形. 但当所采用不同的溶剂时，所生长出的晶体外形也就有所不同.[62]

KTP 晶体属于斜方晶系，点群为 C_{2v}-$mm2$，空间群为 C_{2v}^{9}-$Pna2_1$，晶胞参数为：$a=12.809$ Å，$b=6.420$ Å，$c=10.604$ Å，每个晶胞中含有两组不等效的 $KTiOPO_4$ 分子，克分子数(z)=8，每两个不等效的 $KTiOPO_4$ 组成一个结构基元，晶胞中共有 4 个对称相关的结构基元，每一个结构基元中的 K，Ti，O 和 P 四种不同原子均处于所属空间群的一般等效点位置，因此，每一个晶胞中均含有两个不等效的 K 格位[K(1)，K(2)]. Ti 格位[Ti(1)，Ti(2)]、P 格位[P(1)，P(2)]和 10 个不等效的 O 格位[O(1)，O(2)，O(3)，…，O(10)]，这样以来，在 KTP 晶胞中可能被其他原子所取代的不等效的格位数目就有 16 种之多，这种变化多样的结构

场，不仅对研究 KTP 晶体结构敏感性能提供了一个极其广泛而又十分不寻常的机会，而且也导致了 KTP 型晶体的多样性.

KTP 晶胞在[010]方向的投影图如图 3.14 所示[63].

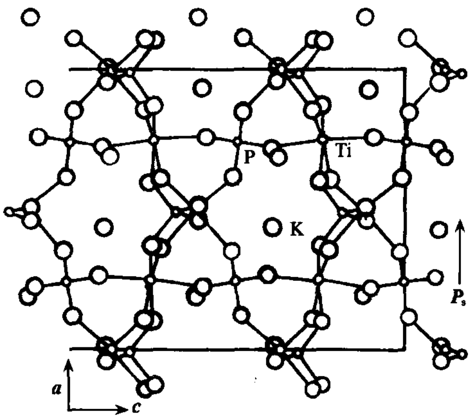


图 3.14　KTP 晶胞在[010]方向的投影图.

从图 3.14 中可以看出，KTP 晶体结构骨架是由 TiO_6 八面体和 PO_4 四面体在三维空间交替联接而组成的，形成了…—(PO_4)—(TiO_6)—(PO_4)—(TiO_6)—…的阵列，在阵列中存在着…—O—Ti—O—Ti…键，K 原子处于这些链状网络的间隙中，P 原子是四配位，Ti 原子是六配位，K 原子为八配位或九配位. 其中 TiO_6 八面体发生了严重畸变，Ti—O 键键长并不等于 2.05 Å 的正常键长，而在…—O—Ti—O—Ti…链中长 Ti—O 键与短 Ti—O 键交替出现，其长短键长最大差值可达 0.42 Å，这些 Ti—O 键长、短交替联接的结构特征，正是 KTP 晶体具有大的非线性光学系数的内在根源.

根据 KTP 晶体结构的多样性，采用掺质单晶生长或离子交换处理等技术，可将 Rb^+，Cs^+，Na^+，Tl^+，Ag^+和 NH_4^+ 等离子全部或部分取代 KTP 晶体结构中的 K^+离子；又可将 As，Si，等原子全部或部分取代 KTP 晶体结构中的 P 原子；还可将 Nb，Sb，Zr，

Ge,Cr,Fe,V,Sn 等金属原子取代 KTP 晶体结构中的 Ti 原子.通过这些如此多的离子或原子取代,现已形成了一系列数目庞大的 KTP 型晶体.根据初步统计,已研究过的 KTP 同型取代晶体已达百种之多.

根据被取代原子在晶体结构中的格位不同,所形成的同型取代晶体,大致可分为以下几种主要类型,现举例说明.

3.7.1 $K_{1-x}M_xTiOPO_4$ 型晶体[64]

1. $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$(KRTP)晶体系列[65,66](x:0→1) Rb^+ 离子半径(0.149nm)稍大于 K^+ 离子半径(0.133nm),在 KTP 晶体同型取代过程中,容忍 Rb^+ 离子进入 K 格位,因此,便没有引起晶体结构的显著变化,从而促成了 KRTP 或 RTP 晶体的 SHG 强度没有发生显著地变化,但是由于 Rb^+ 离子的取代,调节了 KTP 晶体的折射率,同时使晶体结构中的 K^+ 离子可以自由迁移的通道受到了阻碍,因而降低了晶体的电导率,提高了晶体的激光损伤阈值,并使 KRTP 或 RTP 晶体在电光器件应用优于 KTP 晶体. KTP 晶体通过离子交换处理技术,所获得的片状 KRTP 晶体现已成为重要的光波导材料之一.

2. $K_{1-x}Na_xTiOPO_4$(KNTP)系列晶体[67,68](x:0→1) Na^+ 离子半径(0.095nm)小于 K^+ 离子半径(0.133nm),KNTP 系列晶体的晶胞体积小于 KTP 晶体的,并随着晶体中 Na 的 mol%的增大而变小. KTP 晶体通过离子交换处理技术,可获得 KNTP 系列晶体. KNTP 晶体的 SHG 的强度小于 KTP 晶体的,但是可以利用 Na^+ 离子来调节 KNTP 晶体的晶胞体积,使晶体的折射率椭球(三轴椭球体)发生变化,以达到 KNTP 晶体实现 Ⅱ 类相位匹配,Ⅱ 类相位匹配的激光倍频转换效率大于 Ⅰ 类的.同时,控制 KNTP 晶体中 Na^+ 离子含量,也可以实现非临界相位匹配($\theta=90°$,$\varphi=90°$),更有利于提高晶体的激光倍频转换效率.

3.7.2 $KTiOP_{1-x}As_xO_4$ 型晶体[69,70]

将 $KTiOPO_4$ 晶体结构中的 PO_4 四面体基团部分地被 AsO_4 四面体基元所取代，就变成 $KTiOP_{1-x}As_xO_4$ 型系列晶体（$0<x\leqslant 1$）. 当全部的 PO_4 四面体基团被砷 AsO_4 所取代后，就变成 $KTiOAsO_4$（KTA）晶体. 但不论是部分地或全部被取代，只涉及到 KTP 晶体产生非线性光学性质来源的次要部位，没有直接触及到产生非线性光学性质来源的主要部位，即 TiO_6 畸变八面体的 Ti^{4+}格位. 但 As^{5+}离子部分地取代或全部取代 P^{5+}离子后，必然会影响到 KTP 晶体的整个结构骨架，从而也会影响到晶体的非线性光学性质，如晶体的双折射率变大，并提高了晶体的非线性光学系数[71].

1. $KTiOP_{1-x}As_xO_4$（KTPA）系列晶体（$0<x<1$） 采用高温溶液缓慢降温法，可生长出单畴固溶体（KTPA）系列晶体，生长液的助熔剂为 $K_5(P_{1-x}As_x)O_4$，加入少量的 In_2O_3，可促成单畴化生长，测定不同 x 含量的 KTPA 晶体的 P 原子分配系数（Kp）为一常数（0.88），表明了 As 原子在 KTPA 中分配系数也为常数值，两者是统一的，此表明了 P 原子和 As 原子对格位占有率无选择性，因此，KTPA 晶体为无序固溶体. 晶体中 As 原子或 P 原子含量，可通过晶体生长液的 P/As 值来有效地调节与控制. KTPA 晶体的光学性质介于 KTP 与 KTA 晶体之间调谐的性质. 纯 KTA 晶体不能对 1.064μm 波长激光辐射实现相位匹配，而 KTP 晶体却能够对 1.064μm 波长激光辐射实现相位匹配，因此可以利用 KTPA晶体中的 P 原子含量值来实现对 1.064μm 波长激光的相位匹配（PM）. 相反地，也可以利用所测得的 KTPA 晶体对 1.064μm 波长激光相位匹配（PM）来预测 KTPA 晶体的最佳化组成. 同时，可通过调节 KTPA 晶体温度，能够实现温度非临界相位匹配（PM），实现晶体相位匹配和非临界相位匹配可有效地提高晶体的非线性光学效应.

2. $KTiOAsO_4$（KTA）晶体[72] 将 KTP 晶体结构的 PO_4 四

面体基团全部被 AsO_4 四面体基团所取代，即变成自生的 $KTiOAsO_4$ 晶体. KTA 是 KTP 型晶体中几种重要晶体之一，下面还要加以阐述，见 3.9.1 节.

3.7.3 $KTi_{1-x}M_xOPO_4$(KTMP)型晶体[73~76]

1. $KTi_{0.92}Nb_{0.08}OPO_4$(KTNP)晶体(Nb/Ti＜0.1)　KTNP 晶体可通过高温溶液缓慢降温法来生长. Nb^{5+} 离子半径为 0.069nm 比 Ti^{4+} 离子半径(0.064nm)稍大，Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 都具有 d^0 电子轨道，当 8%的 Nb^{5+} 进入 Ti^{4+} 格位后，可形成 π 键，而促成 NbO_6 八面体发生畸变，Nb^{5+} 较 Ti^{4+} 多余的一个正电荷，可由 K^+ 产生的空位来进行电荷补偿，以保持其电荷平衡.

X 射线晶体结构分析表明，KTNP 的 NbO_6 八面体的畸变比 KTP 的 TiO_6 八面体小一些，这意味着较大的 Nb 原子占据 Ti 格位后减小了八面体畸变，KTNP 的 PO_4 四面体与 KTP 的相比，实际上没有变化. KTNP 晶体的粉末倍频效应与 KTP 的相比，无显著的差别，但 KTNP 晶体的 NbO_6 八面的畸变较 KTP 的小，这说明 K^+ 所产生的空位影响到晶体结构的细节，因此起到了增强晶体的非线性光学效应的作用.

当 Nb^{5+} 取代 KTP 晶体结构中的 Ti^{4+}-K^+ 离子空位时，显著地提高了 KTP 晶体的双折射率(n_z-n_{yz})，使沿着晶体的 x 轴和 y 轴方向的 SHG 截止波长产生蓝移，由 KTP 晶体的相位匹配波长 994.3nm 蓝移到 892nm，因此扩展了 KTP 晶体的相位匹配能力，利用调节 KTNP 晶体中掺质 Nb^{5+} 浓度，可控制与调节 KTNP 晶体的双折射率，能使 KTNP 晶体的 n_z-n_x 和 n_z-n_y 的双折射率都得到增大，因此可在 x 和 y 轴两个方向上都获得 Ⅱ 类相位匹配，同时利用调节 KTNP 晶体中掺质 Nb^{5+} 浓度，也可用来调谐 KTNP 晶体的非临界相位匹配(NCPM)，以增强晶体的非线性光学效应.

2. $KTi_{1-x}Sn_xOPO_4$(KTSP)晶体[77](x:0→1)　KTSP 晶体可采用高温溶液缓慢降温法生长. 以 Sn 原子取代 KTP 晶体中的 Ti 原子，可生长成一系列 KTSP 晶体. KTSP 晶胞常数随晶体结构中

Sn 原子的摩尔分数而变化情况列入表 3.3 中.

表 3.3 KTSP 晶体的晶胞常数随其含有 Sn 原子摩尔比的变化

x/mol	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	1.2808	1.0575	0.6406	0.868
0.1	1.2810	1.0576	0.6408	0.869
0.33	1.2979	1.0676	0.6483	0.898
0.50	1.3049	1.0670	0.6886	0.903
1.0	1.3129	1.0708	0.6518	0.916

从表 3.3 中可知,KTSP 晶胞体积随着晶体中 Sn 原子摩尔分数的增加而增大.

激光粉末倍频效应测量结果表明,当晶体中 Sn 原子摩尔比增加,而 SHG 强度便随之而逐渐减小,最后当 $x=1$ 时,便生成了 $KSnOPO_4$(KSP)晶体,无 SHG 效应. Sn 原子的最外层电子排布为 $5s^2 5p^2$,因而 Sn^{4+} 离子无 d^0轨道,此与 Ti^{4+},Nb^{5+} 离子是不同的. SnO_6 八面体无特短 Sn—O 键,而接近为正八面体,Sn 原子处于此八面体的近中心位置,近似为中心对称,这样便导致 KSP 晶体无二次谐波发生. 此可作为旁证来证明 KTP 晶体的 SHG 效应来源于 TiO_6 畸变八面体.

3.7.4 KTP 同型双取代晶体

在 KTP 晶体结构中同时有两种原子被取代所形成的晶体系列.

1. $KTi_{1-x}Nb_xOP_{1-x}Si_xO_4$ 晶体系列[78]($0<x<0.4$) 以部分 Nb 原子取代 Ti 原子,再以 Si 原子部分取代 P 或 As 原子,采用高温溶液缓慢降温法可生长此种类型的晶体.

Nb^{5+} 半径稍大于 Ti^{4+},Si^{4+} 半径为 0.038nm 大于 P^{5+}(0.035nm),小于 As^{5+}(0.047nm). Si,P,As 原子的最外电子层分别为 $3s^2 3p^2$,$3s^2 3p^3$,$4s^2 4p^3$,当分别失去电子后变成 Si^{4+},P^{5+},As^{5+}离子,均为满壳层电子构型,Nb^{5+} 比 T_i^{4+} 多一个正电荷,Si^{4+}

比 P^{5+}(As^{5+})少了一个正电荷. 当 Nb^{5+}进入 Ti^{4+}格位,Si^{4+}进入 P^{5+}(As^{5+})格位后,电荷恰巧平衡. 当 $x \leqslant 0.4$ 时,可形成一系列 KTP 同型双取代晶体,晶胞常数与晶胞体积,随着 x 值的增加而增大,此正好反映出 Ti^{4+},P^{5+}离子被较大的 Nb^{5+},Si^{4+}取代后的必然结果.

粉末倍数效应实验结果表明,当 $x \leqslant 0.15$ 时,晶体的 SHG 强度有所增强,但当 $0.15 \leqslant x < 0.4$ 时,晶体的 SHG 强度则有所降低. Nb 取代 Ti 保留了晶体的 SHG 强度,而 Si 取代 P,对晶体的 SHG 强度有削弱作用. 此也说明了过渡金属原子的 d^0电子结构在确定 KTP 同型取代时,对晶体的非线性光学性能影响的重要作用.

2. $KTi_{1-x-y}Zr_xGa_yOPO_4$($x,y \ll 1$)系列晶体,简称 KTZGP 系列晶体[79,73] 采用高温溶液缓慢降温法,可生长出 KTZGP 系列晶体. 但在晶体生长过程中易出现杂晶,用等离子体发射光谱测定 KTZGP 晶体中的 Ga^{3+}离子浓度,所计算出的 Ga 在晶体中的分配系数 $R_{Ga}=0.039$,比 Zr 在晶体中的分配系数 K_{Zr}(0.305)约小了一个数量级,即使生长溶液中掺入 Ga 的浓度有成倍增加的差别,但进入晶体中 Ga 的含量变化不大. 采用 X 射线四圆衍射仪测定晶胞参数与 KTP 的对比,晶胞体积无显著的变化. 由于 Zr^{4+}的半径(0.79 Å)大于 Ti^{4+}的半径(0.68 Å),而 Ga^{3+}的半径(0.62 Å)小于 Ti^{4+}的,Zr^{4+}和 Ga^{3+}离子对取代了两个 Ti^{4+},因而最终没有引起 KTZGP 的晶胞体积的变化,多余的电荷由 K^+空位来补偿,这也是双掺晶体结构敏感的一种形式. 测定 KTZGP 系列晶体的激光粉末倍频效应表明,比单掺 KTGP 和 KTZP 晶体的都大. KTZGP 系列晶体的 c 轴向电导率为 $10^{-9}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$,高于 KTGP 的电导率($10^{-10}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$),而低于 KTZP 的电导率($10^{-7}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$),这种异价双掺质晶体所出现的异常大的非线性光学效应及其电导率的变化,是由异价双掺质 Ga^{3+},Zr^{4+}两种离子协同作用的结果,而不是两种离子作用的简单加和.

从上述所列举出的一些实例中不难看出,由于 KTP 晶体结

构的多样性，导致生成了一系列 KTP 型晶体，扩大了研究范围. 由于 KTP 晶体结构敏感性能，导致了 KTP 型晶体的非线性光学性能的可调谐性，扩大了 KTP 晶体的应用范围.

KTP 型晶体的组成、结构与性能三者间的关系是相互关联又相互制约的一个整体. 在三者之中，结构上承组成，下启性能，结构是核心，并起到关键性作用，但三者又是密切相关的，如改变了晶体的组成，哪怕是少量的改变，即晶体的结构对称性没有发生显著变化，但对晶体的非线性光学性能却会产生极大的影响作用.

研究 KTP 同型取代晶体，可提高与加深对晶体的结构、组成和性能三者相互关系的认识，为进一步探索全新型的无机非线性光学晶体材料提供新的思路与预见性的理论模型.

§3.8 KTP(磷酸钛氧钾)晶体

KTP 晶体是由 Masse 和 Grenier[80]于 1971 年用传统的助溶剂法首次研制成功的，他们所采用的化学反应式如下：

$$K_2CO_3+2NH_4H_2PO_4+2TiO_2 \rightarrow$$
$$2KTiOPO_4+CO_2\uparrow+3H_2O\uparrow+2NH_3\uparrow.$$

1974 年，Tordjman 和 Masse 等[81]首先测定了 KTP 晶体的结构. 随后，Zumsteg，Bierlein 和 Gier 等[82]很快地发现了 KTP 晶体具有优良的非线性光学性能，并用水热法生长出(K，Rb，Tl，NH_4)TiO(P，As)O_4 型晶体(其中包括 NH_4TiOPO_4 晶体). 此外，贝尔实验室的 Laudise 等[83]，Airrtron 公司的研究人员以及中国科学物理研究所贾寿泉等，各自采用不同的生长条件都用水热法来生长 KTP 晶体. 水热法生长的 KTP 晶体存在着一个明显的缺点，即在 2.8μm 波段附近存在着一个由 OH^- 基团所引起的一个吸收峰，而高温溶液法生长的 KTP 晶体没有这一吸收峰，于是，自 20 世纪 80 年代初不少国家的科学工作者纷纷采用高温溶液法来生长 KTP 晶体. 诸如：1980 年 Gier 等[84]报道了从 K_2O-TiO_2-P_2O_5 三元体系中生长 KTP 晶体的高温溶液区. 1984 年美国菲利

普实验室的 Jacco 等[85]研究了 KTP 晶体在 $2KPO_3 \cdot K_4P_2O_7$ 助熔剂中的生长. 1986 年美国贝尔实验室的 Ballman 等[86]另辟蹊径，采用钨酸盐作助熔剂来生长了 KTP 晶体，他们所用的化学反应式如下：

$$4K_2HPO_4 + 2TiO_2 + 3WO_3 \xrightarrow{\triangle} 2KTiOPO_4 + 3K_2WO_4 \cdot P_2O_5 + 2H_2O \uparrow .$$

在美国人大力研究高温溶液法生长 KTP 晶体的同时，西欧、前苏联和我国的科学工作者也随之对此进行了大量的研究．诸如：法国国家科学研究中心的 Marnier Gerared 从 TiO_2-KPO_3-溶 KCl(KBr,KF)体系中用高温溶液法生长出 $K_xRb_{(1-x)}TiOPO_4$ 晶体. 前苏联的 Voronkova[87]，Yanovskii 等[88]在 TiO_2-P_2O_5-K_2O 三元体系中生长出 KTP 晶体. 我国山东大学晶体材料研究所和北京人工晶体研究所均采用高温溶液法生长了 KTP 晶体，所生长的 KTP 晶体质量均达到国际商品化水平.

1976 年 Zumsteg 等[82]首次报道了 $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ 晶体的非线性光学性能，从而揭开了开发应用 KTP 晶体的序幕. 进入 20 世纪 80 年代以来，随着 KTP 晶体生长技术的提高，晶体质量不断地改进，使 KTP 晶体已较广泛地作为激光器腔内外倍频材料，从 Nd：YAG 固体激光器中获得了高功率的绿光输出，输出功率可达几瓦至几十瓦不等，KTP 晶体的腔内倍频能量转换效率可达 45％～70％. KTP 晶体除了用作倍频材料外，还在光参量振荡、和频和差频等方面得到应用. 还有一些学者相继研究了 KTP 晶体的一些其他性质，诸如，1980 年，Massey[89]报道了 KTP 晶体的 Raman 和电光特性，认为 KTP 晶体有可能成为 Raman 频移器和电光调制材料. 1986 年 Bierlein 等研究了 KTP 晶体的电光和介电性质，发现在直流电场作用下，KTP 晶体呈现准一维离子导体的特性. 1988 年，Voronkova 和 Yanovskii 等研究了 KTP 晶体的铁电相变，相变温度为 934℃，并认为 KTP 晶体的铁电性与电导性质可能显著地影响其非线性光学性质. 1989 年 Bierlein 等[90]在

水热法生长的 KTP 晶体中观察到铁电畴,并比较了单畴 KTP 晶体和极化前的多畴晶体的电光和二次谐波发生特性.进入 20 世纪 90 年代以后,人们认为 KTP 晶体是制作波导调制器和开关的理想材料,在集成光学方面,其应用前景广阔.最近几年来,为了充分利用准相位匹配(QPM)技术,周期极化晶体技术发展很快,可人为地设计极化晶体的周期结构,实现更为灵活的晶体结构,现周期极化 KTP(PPKTP)晶体光参量振荡器已经实现,PPKTP 晶体在这发展趋势中必将扮演出更重要的角色.

3.8.1 高温溶液法生长 KTP 晶体[91]

KTP 晶体无固定的熔点,当温度在 1150℃时就开始分解,因此,KTP 晶体只能采用高温溶液法生长.

高温溶液法生长 KTP 晶体时,人们基于优选溶剂的一般原理,最后找到了以磷酸钾盐体系最为优良,该种溶剂的优点在于溶解能力强,KTP 在 760～1000℃范围内是惟一的稳定相,熔点低而沸点高,溶剂中不存在与 KTP 成分不同的离子,避免了不同溶剂离子进入晶体,但不足之处是该溶剂由于磷酸盐的聚合而使其粘度较大,而且粘度随温度变化较快,这就给提高晶体生长速度和减少生长缺陷带来一定的难度.

下面仅就从 KTP-磷酸钾盐溶液体系中生长 KTP 晶体作出论述.

K_2O-P_2O_5-T_iO_2 三元体系相图及其溶液的性质.对于 KTP 晶体生长,K. Iliev 等[91]详细地研究了 KTP 与磷酸钾盐形成的溶液相图,K_2O-P_2O_5-TiO_2 三元体系相图如图 3.15 所示.

从图 3.15 中可以看出,KTP 的结晶区很宽,溶剂中 K_2O/P_2O_5 的摩尔比在 1 与 3 之间,存在着 KTP 的稳定相.当$(K_2O/P_2O_5)<(0.5/0.5)$时,则 $KTi_2(PO_4)_3$ 为稳定相.当$(K_2O/P_2O_5)>(0.75/0.25)$时,$K_2Ti_6O_{13}$或 TiO_2 成为稳定相.在该体系中,KPO_3 和 $K_4P_2O_7$ 两相只有在 TiO_2 含量较低时才出现.KPO_3 和 $K_4P_2O_7$ 两相相区均与 KTP 相区交界,其交界线为低共熔线.从图 3.15 中

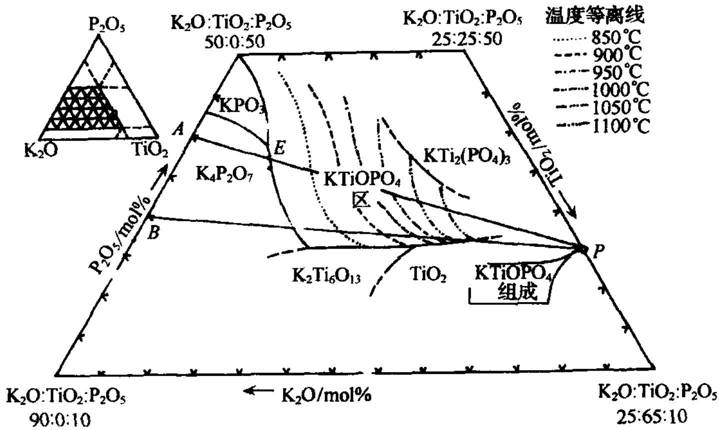


图 3.15 K_2O-P_2O_5-TiO_2 三元体系相图.

可看出,KTP 的稳定温区很宽,稳定温度高达 1050℃左右,因此,当 KTP 溶液的配料点选在 KTP 单相区内时,KTP 的结晶温度范围是较宽的. 图 3.15 中所示虚线部分是由于体系的挥发严重,为测不准的区域. 当 KTP 的浓度大于 75mol%时,溶液挥发性急剧上升,这将对 KTP 晶体生长是不利的. 在实际晶体生长时,一般选择(K_2O/P_2O_5)=(0.6/0.5),对应于图 3.15 中所示出 KTP 的组成点 P 与 A 点的连线 PA 上,在该线上的任一配料组成点,其(K_2O/P_2O_5)均恒等于(0.6/0.4). (K_2O/P_2O_5)=(0.6/0.4)的溶剂可写作 $K_6P_4O_{13}$,简称 K_6. 选择(K_2O/P_2O_5)=(0.6/0.4)的优点在于 PA 线靠近体系的低共熔点 E,这样能降低体系的熔融温度.

从 KTP-磷酸钾盐溶液体系中生长 KTP 晶体,大都选用如图 3.15 中所示 PA 线上的点作为配料组成参数点,但也有人研究过图中 PB 上的点作为配料组成的 KTP 晶体生长情况,B 点相当于(K_2O/P_2O_5)=0.7/0.3. 另外,与 K_6 相对应的还有 K_4,K_5,K_7,K_8,总的化学通式为 $K_{n+2}P_nO_{3n+1}$.

生成 KTP-磷酸钾盐溶液体系,所涉及的固相反应为:

溶质:

$$KH_2PO_4+TiO_2 \xrightarrow{\triangle} KTiOPO_4+H_2O\uparrow,$$

或

$$K_2CO_3+2(NH_4)_2HPO_4+2TiO_2 \xrightarrow{\triangle}$$
$$2KTiOPO_4+4NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+3H_2O\uparrow.$$

溶剂：

$$(n-2)KH_2PO_4+2K_2HPO_4 \xrightarrow{\triangle}$$
$$K_{n+2}P_nO_{3n+1}+(n-1)H_2O\uparrow.$$

$n=2$ 时：溶剂为 $K_4P_2O_7$，简称 K_4，

$n=3$ 时：溶剂为 $K_5P_3O_{10}$，简称 K_5，

$n=4$ 时：溶剂为 $K_6P_4O_{13}$，简称 K_6，

$n=5$ 时：溶剂为 $K_7P_5O_{16}$，简称 K_7，

$n=6$ 时：溶剂为 $K_8P_6O_{19}$，简称 K_8.

在上述固相熔融反应中，不论是生成 $KTiOPO_4$ 溶质，或是生成多聚磷酸钾盐溶剂，均有脱水作用过程，因此在上述固相熔融反应初期，加热熔融时要缓慢升温，以免固相溶液沸腾而逸出坩埚，加热最高温度为 950～1000℃，并要适当地控制反应温度和反应时间，最后可利用所生成的 KTP 的成品率来鉴别其整个固相反应完全的程度. 反应完全与否，不仅与反应温度高低有关，而且与反应时间的长短也有关系. 如果所采用的固相反应工艺不当，多形成磷酸钾盐固溶体，甚至有时得不到 $KTiOPO_4$ 化合物.

作为 KTP 晶体生长的不同配比的磷酸钾盐(K_5，K_6，K_8，…)的溶液体系，在 650℃以上的熔融状态下是清彻透明的，不易挥发，但具有较大的粘度，如在此种溶剂中加入适当的 WO_3，可以降低其粘度，增强溶液的流动性，这对晶体生长有利，但溶剂中加入 WO_3 后，W 原子能够进入晶体，而使晶体透光性能降低，因此，目前生长 KTP 晶体仍大多采用纯的磷酸钾盐作为溶剂.

从高温溶液中生长 KTP 晶体有多种不同的方法，诸如：顶部籽晶法，缓慢降温法，温梯质量输运籽晶旋转法，坩埚旋转籽晶静止缓慢降温法，炉底热管吹气冷却法等，虽然有这么多不同的生长

方法，但晶体生长驱动力都是来自溶液的过饱和度．由于 KTP 在磷酸钾盐溶剂中的溶解度及其温度系数均较大，且不易引入额外的杂质，故一般多采用缓慢降温法来生长 KTP 晶体．

KTP 晶体缓慢降温法生长装置如图 3.16 所示．

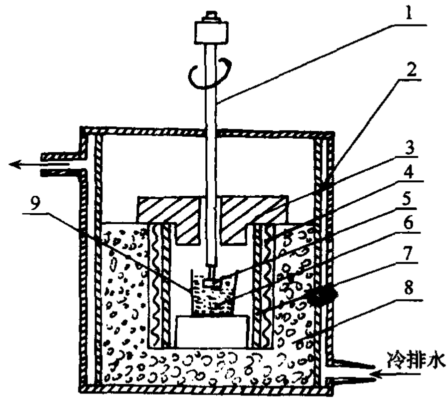


图 3.16　KTP 晶体缓慢降温法生长装置示意图．

图中：1．籽晶杆；2．冷却水；3．炉盖；4．镍铬丝加热器；5．籽晶；6．高温溶液；7．氧化铝管；8．保温材料；9．铂坩埚．

测定 KTP 在 K_6 溶剂体系中的溶解度曲线，一般采用强光束照射目测法，但要反复多次地测定 KTP 溶液的饱和点温度，测量误差不超过 ±1℃，所测得的 KTP-K_6 溶液体系的溶解度曲线如图 3.17 所示．

从图 3.17 中可看出，KTP 在 K_6 中的溶解度，先是随温度的升高，而缓慢地增大，等温度达到 850℃以上时，它便会迅速地增大，这时，溶解度温度系数变得很大．同时还发现，在 950℃以上的溶液状态较不稳定，易出现杂晶；当溶液温度在 750℃以下，溶解度的温度系数显著的变小，溶液的状态虽然比较稳定，也不易出现杂晶，但不宜采用缓慢降温法来生长晶体．

采用缓慢降温法生长 KTP 单晶体，晶体生长降温速度的选择至关重要，优质晶体生长应是一个恒稳生长过程，同时，也是晶体由小到大的渐变过程．开始时，由于晶种较小，更要精确地控制

降温速度,以免晶种产生缺陷或出现杂晶.为了使晶体保持一个稳定的生长速度,就必须根据溶液的饱和点温度的高低、溶液的多少、籽晶大小等因素来设定一个合理的自动降温程序.同时,为了改善溶液的流动状态,减少晶面上及溶液中过饱和度的不均匀性,籽晶应作正—停—反方向转动,以有利于晶体以较快速度生长.

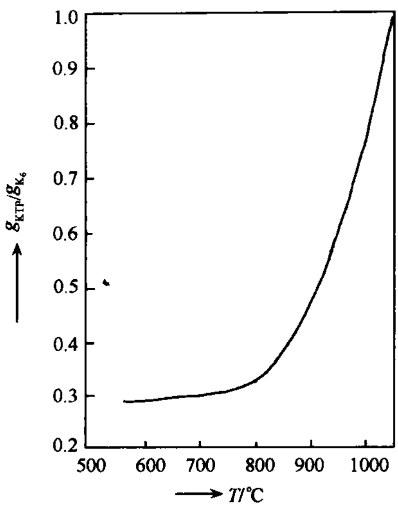


图 3.17 KTP 在 K_6 溶剂体系中的溶解度曲线.

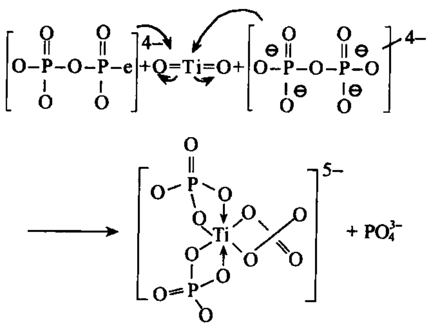
同其他溶液生长晶体一样,KTP 晶体对溶液过饱和度的变化甚为敏感,生长条件不合适或控温设备不良,常会造成云雾状包藏、添晶、生长条纹、生长台阶等宏观缺陷的出现,而严重地影响到晶体的质量.

3.8.2 KTP 晶体的生长基元[92]

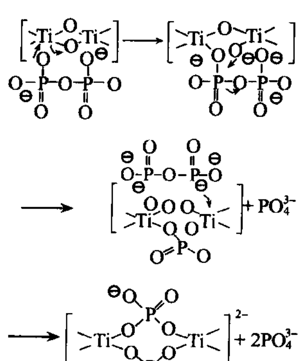
KTP 磷酸钾盐溶液是一个较复杂的体系,在这种溶液中存在多种多磷酸盐的聚合反应.作者采用了淬冷法来获得样品,用 Raman 与红外光谱进行了分析.其原理是:将 KTP 晶体生长配料,在高温下溶解,形成均匀的溶液,然后淬冷至室温,溶液来不及析晶,就已凝固,以形成玻璃体,这样的玻璃体就以固态的形式“记

录"着溶液在高温时的状态，即络合及分布状态. 然后，采用 Raman 和红外光谱仪，以光谱的形式来显示出溶液中 PO_4 和 TiO_6 基团络合存在的状态. 实验结果表明，KTP 晶体生长溶液中溶质 KTP（或 TiO_2）同络合能力较强的磷酸根（包括正磷酸根 PO_4^{3-}、焦磷酸根 $P_2O_7^{4-}$、三磷酸根 $P_3O_{10}^{5-}$ 等）发生了络合作用，生成了Ti（ⅠV）双齿配位的溶剂合物，这种双齿配位的溶剂合物，可能是螯合式的或是桥式的. 现以焦磷酸根为例来说明此种溶剂合物的两种形成形式.

（1）螯合式溶剂合物的形成过程



（2）桥式溶剂合物的形成过程



KTP 晶体生长，可视为高温溶液中的双齿配位的溶剂合物扩散到晶体生长界面附近后，被吸附在生长界面的适当位置上，再与界面附近的多磷酸盐反应，脱溶剂化后，生成 KTP 晶体的生长基元从而进入晶格位置. 并依次地循环往复，从而促成了晶体生长.

3.8.3 水热法生长 KTP 晶体

水热法生长晶体是一种在高温高压下的过饱和水溶液中进行晶体生长的方法. 这种方法属于研究高温高压水溶液体系中结晶物质变化规律的水热化学范畴. 关于水热法生长晶体的研究已有悠久的历史，早在 1905 年 Spezia 对石英晶体生长已作了成功的尝试. 在第二次世界大战后，由于人工生长水晶的成功，使水热法生长晶体技术得到了肯定与发展.

水热法生长晶体主要有三种方法，即温差法、降（或升）温法和等温法等. 这些方法都是通过不同的物理化学条件使生长溶液体系获得适当的过饱和度状态，而促成晶体生长. 目前大多采用温差法，这种方法是依靠容器内的溶液体系维持一定的温差对流，而使溶液形成过饱和状态. 温差水热法生长晶体的装置如图 3.18 所示[2].

培养料放在高压釜温度较高的底部，籽晶悬挂在高压釜温度较低的上部，高压釜内填装一定填充度的溶剂介质. 由于高压釜内上下部溶液之间的温差，而产生溶液对流，将高温区的饱和溶液带到籽晶低温区形成过饱和溶液，而促成籽晶生长，通过析出部分溶质后的溶液，而又流向下部，溶解培养料，如此循环往复，使籽晶得以连续不断地长大.

KTP 晶体首先由 Zumsteg 等用水热降温法生长[82]. 后来，Bierlein 与 Gier[93]用温梯法生长，以 KTP 或 TiO_2 为培养料，在温度为 600～650℃和压力为 206.7MPa 的 KTP 溶液中生长 KTP 晶体. Laudise 等[94]报道了以 KDP 作矿化剂，在具有 Pt 衬里的高压釜内，填充度为 75%，KTP 的溶解温度为 375℃，生长温度为 375℃. 以定向籽晶来生长了 KTP 晶体，后 Laudise 等[95]又在

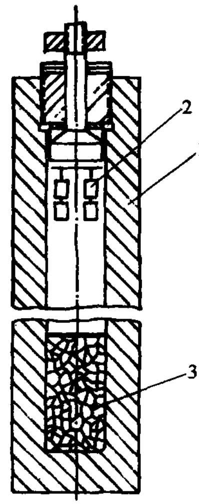


图 3.18 水热温差法生长晶体装置示意图.
1. 高压釜;2. 籽晶;3. 培养料(结晶原料).

$2MK_2HPO_4$ 矿化剂中添加了 0.125molKNO_3,以防止 Ti 的还原,提高了晶体生长品质.贾寿泉等通过研究不同矿化剂溶液 KTP 晶体生长体系中的相关系与溶解度,找到了一种生长 KTP 晶体的较好的 HF 矿化剂[96].他们生长 KTP 晶体的水热实验条件为[97]

高压釜:Pt 或 Au 衬里.

矿化剂:1.5～3.0molKF＋1wt％～5wt％H_2O_2.

填充度:70％～80％.

压力:137.2MPa.

溶解度温度:380～450℃.

晶体生长温度:370～425℃.

籽晶取向:{011}或{001}.

采用水热法生长 KTP 晶体的突出优点是,所生长的 KTP 晶体的光学均匀性优于高温溶液法生长的,水热法生长的 KTP 晶体电导率在 10^{-9}～10^{-11}/(Ω · cm)数量级,比高温溶液法生长的

KTP 晶体低 2～3 数量级，符合作为电光调制器件所要求的晶体材料. 而且当此种晶体生长工艺技术成熟后，便于进行工业化批量生产等[98].

3.8.4 KTP 晶体的主要性质[46,99～107]

1. 物理化学性质

分解温度：～1150℃.

硬度：～5Mohs.

密度：3.0145g/cm^3.

相转变温度：936℃.

颜色：无色透明.

吸湿率：无.

比热：0.1737cal/(g・℃).

热导率：0.13W/(cm・K^{-1}).

电导率：3.5×10^{-8}s/cm(c 轴，22℃，1kHz).

热膨胀系数：x 轴方向：11×10^{-6}℃$^{-1}$.

y 轴方向：9×10^{-6}℃$^{-1}$.

z 轴方向：0.6×10^{-6}℃$^{-1}$.

2. 光学性质

正光性双轴晶，$2V_z=43°19'$ ($\lambda=530$nm).

透光波段：350～4500nm.

折射率：

$\lambda=\mu$m	n_x	n_y	n_z
1064nm	1.7377	1.7453	1.8297
530nm	1.7780	1.7886	1.8887

折射率色散公式($\lambda=\mu$m)：

$$n_x^2 = 2.10468 + \frac{0.89342\lambda^2}{\lambda^2 - 0.04438} - 0.01036\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.14559 + \frac{0.87629\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0485} - 0.01173\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 1.9446 + \frac{1.3617\lambda^2}{\lambda^2 - 0.047} - 0.1491\lambda^2.$$

指定晶体物理轴 x,y,z 分别相应于晶体学 a,b,c. 根据上述折射率色散公式,计算出的 KTP 晶体折射率的标准值如下表所列数据:

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.4047	1.8244	1.8394	1.9586
0.5320	1.7780	1.7884	1.8863
0.5343	1.7775	1.7879	1.8856
0.6243	1.7633	1.7725	1.8644
0.7050	1.7551	1.7636	1.8524
1.0640	1.7386	1.7458	1.8287

热光系数:

$$dn_x/d_T = 1.1 \times 10^{-5}℃,$$
$$dn_y/d_T = 1.3 \times 10^{-5}℃,$$
$$dn_z/d_T = 1.6 \times 10^{-5}℃.$$

吸收系数:

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.66	0.73～0.87
1.064	0.02～0.05
1.32	0.04～0.15

3. 非线性光学性质

相位匹配区间:984～3400nm.

相位匹配角:从高温溶液中生长 KTP 晶体,它的 Ⅱ 类相位匹

配角为

当 $\lambda=1.06\mu m \rightarrow 0.53\mu m$ 时，$\theta=90°, \varphi=21-23°$；

当 $\lambda=1.32\mu m \rightarrow 0.66\mu m$ 时，$\theta=49°, \varphi=90°$.

用水热法生长的 KTP 晶体，它的 Ⅱ 类相位匹配角为

当 $\lambda=1.06\mu m \rightarrow 0.53\mu m$ 时，$\theta=90°, \varphi=26°$；

当 $\lambda=1.32\mu m \rightarrow 0.66\mu m$ 时，$\theta=40°, \varphi=90°$.

非线性光学系数（即倍频系数）如下：

$$d_{31} = \pm 6.5 \times 10^{-12} \mathrm{m/V},$$

$$d_{32} = \pm 5 \times 10^{-12} \mathrm{m/V},$$

$$|d_{33}| = 13.7 \times 10^{-12} \mathrm{m/V},$$

$$d_{24} = \pm 7.6 \times 10^{-12} \mathrm{m/V},$$

$$d_{15} = \pm 6.1 \times 10^{-12} \mathrm{m/V}.$$

有效非线性光学系数 d_{eff}. 最佳相位匹配方向是所有可能进行相位匹配方向中，有效非线性光学系数最大的方向，为此还必须计算 KTP 晶体的有效非线性光学系数.

当光波在晶体的主截面内传播时，KTP 晶体有效非线性光学系数（考虑 Kleinman 对称）：

$$xy\text{ 平面}: d_{eoe} = d_{oee} = d_{31}\sin^2\varphi + d_{32}\cos^2\varphi,$$

$$xz\text{ 平面}: d_{oeo} = d_{eoo} = d_{31}\sin\theta,$$

$$xz\text{ 平面}: (\theta < V_z) d_{ooe} = d_{32}\sin\theta,$$

$$xz\text{ 平面}: (\theta > V_z) d_{oeo} = d_{eoo} = d_{32}\sin\theta.$$

有效 SHG 系数：$d_{eff}=8.3\times d_{36}$(KDP).

角度接收：$D_Q=75$mrad，$D_\varphi=18$mrad.

温度接收：25℃/cm.

光谱接收：5.6Å/cm.

离散角：4.5m rad(0.26°).

激光损伤阈值：>450MW/cm²(1064nm，10ns，10Hz).

电光系数如下表所列：

光电系数 (r_{mn})	低频 /(pm·V^{-1})	高频 /(pm·V^{-1})
r_{13}	9.5	8.8
r_{23}	15.7	13.8
r_{33}	36.3	35.0
r_{42}	9.3	8.8
r_{51}	7.3	6.9

介电常数：$\varepsilon_{eff}=13$.

电光波导晶体材料的性质比较如下表所列：

晶体材料	γ/(pm·V^{-1})	n(折射率)	$\varepsilon_{eff}(\varepsilon_{11}\varepsilon_{33})^{1/2}$	$n^3\gamma/\varepsilon_{eff}$/(pm·V^{-1})
KTP	35	1.86	13	17.3
LN	29	2.20	37	8.3
KN	25	2.17	30	9.2
BNN	56	2.22	86	7.1
SBN	56～1340	2.22	119～3400	5.1～0.14
GaAs	1.2	3.6	14	4.0
$BaTiO_3$	28	2.36	373	1.0

倍频转换效率①(η). 当 KTP 晶体的通光长度(l)为 3.7mm，基频光能量为 10.33mJ($\lambda=1.06\mu m$)，功率密度为 500MW/cm^2；倍频光能量为 7.1mJ($\lambda=0.53\mu m$)，所得到的 η 为 68.7%.

3.8.5 KTP 晶体的主要用途[46,99]

(1) 掺 Nd 激光器腔内外倍频，以获得绿/红光输出.

(2) Nd 激光和二极管(LD)激光的混频(SFM)，以获得蓝色激光输出.

(3) 参量源(OPG，OPA 和 OPO)，以获得 0.6～4.5μm 可调谐激光输出.

(4) 电光调制器、光开关、方向耦合器.

(5) 集成非线性光学和 E-O 器件光波导.

§ 3.9 几种重要的 KTP 型晶体[108]

合理地置换 $KTiOPO_4$ 中的 K 和 P 原子,可以获得有应用价值的 KTP 型晶体,诸如:$KTiOAsO_4$,$RbTiOAsO_4$,$CsTiOAsO_4$ 和 $RbTiOPO_4$ 等晶体,现仅扼要地加以阐述.

3.9.1 $KTiOAsO_4$ (KTA)(砷酸钛氧钾)晶体[109]

将 KTP 晶体结构中的 PO_4 四面体基团全部为 AsO_4 四面体基团所取代时,就变成 KTA 晶体. KTA 晶体的有效 SHG 约为 KTP 晶体的 1.6 倍,这种晶体的电导率低,电光系数和品质因子较大.

KTA 晶体结构同 KTP 的相同,晶胞参数:$a=13.130$ Å,$b=6.581$ Å,$c=10.781$ Å. Bierllin 等[109]通过晶体结构分析研究表明,PO_4 四面体与 AsO_4 四面体相比,AsO_4 四面体畸变较大,这是 KTA 晶体的 NLO 系数增大的主要原因. Mayo 等推导出的 KTA 晶体折射率增大同非线性光学系数较大是一致的结论.

KTA 晶体可采用高温溶液法生长,所用的溶剂为 $K_5As_3O_{10}$,$K_6As_4O_{13}$ 或 $K_4As_2O_7$-K_2WO_4-AS_2O_5 混合溶剂体系[110]. KTA 晶体也可采用水热法生长,所用的矿化剂为 KH_2AsO_4 和 KOH 混合溶剂.

KTA 晶体的生长形态与 KTP 晶体的类似. KTA 晶体也存在着从铁电相到顺电相相变过程,当 KTA 晶体从自溶剂 K_6 生长时,随着自溶剂浓度不同,其相变温度区间为 803～880℃,生长出的晶体一般为多畴. 但当助溶剂中加入少量的 Sc_2O_3 和 In_2O_3,可促进晶体生成单畴[111],当 K/As 原子比在 1.5～1.67 的自溶剂可用生长出高质量的单畴 KTA 晶体.

EPR 实验结果表明[112],In 或 Sc 只进入 KTA 晶体结构中 $P(1)$,$P(2)$两个不等效格位中一个格位,在最邻近 T_i 格位处有一

空位，这样所形成的晶格极性有序，便导致了KTA晶体易于形成单畴.

KTA晶体的主要光学性质如下[113]：

正光性双轴晶：$2V_z=35.5^\circ(\lambda=633\text{nm})$，

透光波段：0.35～5.3μm，

密度(g/cm³)：3.45，

硬度：3 Mohs.

折射率如下表所列：

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.6328	1.805	1.814	1.911
1.064	1.782	1.790	1.868

调节$KTiOP_xAs_{1-x}O_4$固溶体的成分，在0.994～1.55μm波段能实现非临界相位匹配(PM). 对Nd：YAG激光在1.32μm波长处可实现Ⅱ类相位匹配(PM).

电光系数(pm/V)：$\gamma_{13}=15\pm1,\gamma_{23}=21\pm1.$

$$\gamma_{33}=40\pm1.$$

KTA与KTP晶体相比，KTA晶体具有较小的双折射率(Δn)，在较宽透光波段，对激光倍频为一较理想材料.

有效非线性光学系数[114]$(x,y,z\rightarrow a,b,c)$.

xy平面：$d_{eoe}=d_{oee}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi.$

xz平面$(\theta<V_z)$：$d_{ooe}=d_{32}\sin\theta.$

yz平面：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{31}\sin\theta.$

xz平面$(\theta>V_z)$：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{32}\sin\theta.$

在xy平面，对1.053μm辐射，SHG的非线性系数$(\theta=90^\circ,\varphi=38^\circ)$：

$d_{eff}(\text{KTA})=(1.6\pm0.2)d_{eff}(\text{KTP}).$

晶体表面损伤阈值如下：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(w\cdot cm^{-2})$
1.0～1.03	0.002	3.5×10^8

化学性质：不吸湿.

KTA 晶体的用途如下[115]：

(1) 利用KTA 晶体的差频作用，可产生连续可调的中红外辐射.

(2) 利用 KTA 晶体可制作高重复率光参量振荡器(OPO)，调谐范围为 3～5μm.

(3) 采用离子交换技术制成片状KTA 晶体，可用于平面波导.

3.9.2 $RbTiOPO_4$ (RTP)(磷酸钛氧铷)晶体[108,82,116]

将KTP 晶体结构中K 原子全部被Rb 原子所取代后，即变成RTP 晶体. RTP 晶体的晶胞参数为 $a=12.974$ Å，$b=6.494$ Å，$c=10.564$ Å，此与 KTP 晶体的晶胞参数相比，a 与 b 有所增大，而 c 有所压缩变小. RTP 晶体也存在着从铁电相到顺电相的相变，相变温度变化区间为：785～829℃，并为二级相变，超过这个温度范围，晶体变成具有对称中心，无倍频效应. RTP 晶体可从自溶剂 $Rb_5P_3O_{10}$中生长，晶体生长形态与 KTP 晶体的类似.

RTP 晶体主要光学性质如下[114]：

正光性双轴晶：$2V_z=43.7°(\lambda=532nm)$.

透光波段：0.35～4.5μm.

折射率色散关系(λ/μm).

$$n_x^2 = 2.56666 + \frac{0.53842\lambda^2}{\lambda^2 - 0.06374} - 0.01666\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.34868 + \frac{0.77949\lambda^2}{\lambda^2 - 0.05449} - 0.0211\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.77339 + \frac{0.63961\lambda^2}{\lambda^2 - 0.08151} - 0.02237\lambda^2.$$

折射率标准值如下表所列：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.532	1.8047	1.8188	1.9145
1.064	1.7659	1.7730	1.8540

有效非线性光学系数($x,y,z\to a,b,c$)

xy 平面：$d_{eoe}=d_{ooe}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi$.

yz 平面：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{31}\sin\theta$.

xz 平面($\theta<V_z$)：$d_{ooe}=d_{32}\sin\theta$.

xz 平面($\theta>V_z$)：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{32}\sin\theta$.

表面损伤阈值如下表所列：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/W\cdot cm^{-2}$
1.064	17	9×10^8

3.9.3 $RbTiOAsO_4$(RTA)(砷酸钛氧铷)和 $CsTiOAsO_4$(CTA)(砷酸钛氧铯)晶体

RTA 和 CTA 晶体都可看作是 KTA 晶体派生出来的. 此两种晶体都可采用高溶液法生长.

1. RTA 晶体[117,118]　RTA 晶体在 Rb_2O_3-As_2O_3-TiO_2 溶剂体系中生长，易形成铁电多畴，加入少量的 Sc_2O_3，可促成单畴晶体. RTA 晶体也可采用钼酸盐或钨酸盐为助熔剂来生长 RTA 晶体，为了促成单畴化，需要在溶液体系中加入少量的 Sc_2O_3.

RTA 晶体的晶胞参数为 $a=13.264$ Å，$b=6.682$ Å，$c=10.7697$ Å，在晶体结构中，AsO_4 四面体较 PO_4 四面体畸变的更大些.

RTA 晶体的电导率很低，这主要是由于 Rb^+ 离子在其结构通道中阻碍了较大的一价阳离子的迁移. RTA 晶体在室温下存在电滞回线，为一铁电体. RTA 的折射率大于 KTP 晶体的，对 1.064μm 波长的激光，可实现 Ⅰ 型相位匹配($\theta=52.7°$, $\varphi=39.8°$). 新近有报道，RTA 晶体也能实现 Ⅱ 型相位匹配. 电极化片状 RTA 晶体，可实现波导器件 SHG 的准相位匹配.

RTA 晶体的透光波段为 0.35～5.3μm，它是宽带可调谐毫微微秒和微微秒光参量振荡器优异的材料. 同时，由于 RTA 晶体具有较大的晶胞体积，与 KTP 晶体相比，可作为掺质镧系离子的基

质，发现此种掺质晶体二次谐波发生的强度随掺质在晶体中的含量变化十分敏感，此种作用有助于异常色散相位匹配 SHG，使晶体的 Ⅱ 型非临界相位匹配(NCPM)波长蓝移.

2. CTA 晶体[119,120] CTA 晶体与 KTP 晶体相比，具有更大的二阶非线性灵敏度，这是由于 Cs^+和 As^{5+}分别较 K^+和 P^{5+}具有更大的极化率. CTA 晶体在 $MTiOPO_4$ 和 $MTiOAsO_4$ 型晶体中是属于最难生长的晶体，CTA 晶体在{011}方向的生长速度几乎比{100}方向的快一个数量级，表现出强烈的各向异性生长习性，这是晶体结构敏感在生长中的宏观反映. 在 CTA 晶体生长液 $Cs_5As_3O_{10}$中加入少量 Sc_2O_3 或 In_2O_3 便可促成晶体单畴生长. CTA 晶体的电导率(低)和介电性质优于 KTP 和 KTA 晶体. 在 CTA 晶体的极轴方向的电导率几乎可以忽略不计，这是由于 Cs^+离子在结构通道中填充得十分紧密，而无空隙所致. CTA 晶体的非线性和电光性能与 KTP 的相比，CTA 晶体具有小的双折射率，适合波长为 1.3～1.5μm 的 Nd：YAG 激光倍频，能够使相位匹配角蓝移. CTA 晶体较大的折射率指数和较低的介电常数(ϵ_{33})使电光调制器的品质因子比 KTP 高 2.5 倍. CTA 晶体的非线性光学性质优于 KTA 和 RTA，特别是对 1.32μm 基频光的 Ⅱ 型 SHG，透光波段到红外区(0.37～5.3μm)，较高的能量转换效率和较大的角度容限，有利于光参量振荡(OPO)器件的应用，但 CTA 晶体存在着结构稳定性问题，CTA 晶体在 920℃左右便分解成立方缺 Cs 的 $Cs_{0.75}TiOAsO_4$ 化合物；这种热分解现象，可作如下解释：KTA 晶体结构可视为由共价键的($TiOAsO_4$)结构骨架与离子型 K-O 次晶格所构成，含有 K^+离子的螺旋通道是固定的，但与较大的 Cs^+离子全部取代 K^+离子后，在足够高的温度时，共价键型的($TiOAsO_4$)结构骨架被伸展，趋于形成含有较少量的 Cs^+的立方结构骨架，此不仅失去原来具有的物理化学性能，同时也促成了晶体组成的变化，显示出晶体结构本身也具有敏感性质.

在 $MTiOAsO_4$($M=K^+,Rb^+,Tl^+,Cs^+$)系列晶体中，根据 M 离子半径的减小，结构稳定性便逐渐增强，结构稳定性增强的顺序

为

$CsTiOAsO_4$	$\rightarrow TlTiOAsO_4$	$\rightarrow RbTiOASO_4$	$\rightarrow KTiOAsO_4$	$\rightarrow$KTP
不稳定	较稳定	稳定	稳定	最稳定
C_{2v}-$mm2$	$mm2$	$mm2$	$mm2$	$mm2$

为此，采用高温溶液法生长 $K_{1-x}Cs_xTiOAsO_4$ 型晶体时，利用调节晶体中所含有的 x 值的含量，可以相应地提高晶体的稳定性.

KTP 晶体和几种重要的 KTP 型晶体的性能参数比较列入表 3.4 中.

表 3.4　KTP 晶体及其几种重要同型晶体的性能参数比较[108]

晶体	KTP	KTA	RTP	RTA	CTA
晶胞参数/Å	a 12.819	13.130	12.974	13.264	3.486
	b 6.399	6.581	6.494	6.682	6.8616
	c 10.584	10.781	10.564	10.7697	10.688
		$\alpha=\beta=\gamma=90°$			
密度/$(g\cdot cm^{-3})$	2.99	3.84	3.60	4.05	4.51
介电常数 ε_{33}(22℃)	55	26	18	19	36
电导率 $\sigma_{33}/(S\cdot cm^{-1})$	9.9×10^{-6}	10^{-6}	2.5×10^{-6}	3.2×10^{-8}	2.7×10^{-9}
居里温度/℃	892～960	803～880	785～829	765～810	644～680
折射率(1064nm) *:706.5nm					
n_x	1.740	1.782	1.779*	1.803	1.850
n_y	1.748	1.790	1.788*	1.809	1.865
n_z	1.830	1.868	1.875*	1.881	1.920
透光波段/nm	350～4500	350～5300	350～4500	350～5300	370～5300
激光损伤阈值/[GW/cm^2],1064nm	31 (1 脉冲, 8.5ns)	1.2 (10^3 脉冲, 8ns)	0.9 —	0.4 —	?

续表

晶体	KTP	KTA	RTP	RTA	CTA
非线性光学系数 (1064nm)/[pm·V^{-1}]					
d_{31}	2.54	2.8	3.3	2.24	2.1
d_{32}	4.35	4.2	4.1	7.73	3.4
d_{33}	16.9	16.2	17.1	19.62	18.1
电光系数 /(pm·V^{-1}),632.8nm					
γ_{13}	9.5	15	9.7	13.5	14.2
γ_{23}	15.7	21	10.8	17.5	18.5
γ_{33}	36.3	40	22.5	40.5	38

二、碘酸盐晶体

目前具有非线性光学效应的碘酸盐晶体有 α-$LiIO_3$,α-HIO_3,KIO_3 等晶体.这些晶体都是以 IO_3 基团作为结构基元堆积而成的,而阳离子居于 IO_3 基团的间隙中,但不同的碘酸盐晶体,IO_3 基团的堆积方式不同.根据阴离子基团理论的观点,这些碘酸盐晶体的宏观非线性光学系数主要是 IO_3 基团的微观非线性光学系数的几何叠加的结果,而与阳离子的关系甚小.

IO_3 基团具有较大的微观非线性光学系数的原因,在很大程度上是由于该基团具有一孤对电子轨道的结果,如图 3.19 所示.这一孤对电子轨道的能量必定位于成键与反键轨道之间,从而为这个基团提供了 3 个比较接近的能级,这对于提高三能级系统给非线性光学系数的贡献是非常有利的.

陈创天等近似地计算了 IO_3 和 PO_4 两种基团的微观非线性光学系数(倍频系数),计算结果表明,IO_3 基团比 PO_4 基团的微观非线性光学系数要大一个数量级,并与实验结果相符合.之所以得出这个结果,一是由于 IO_3 基团的对称性比 PO_4 基团的对称性低,3

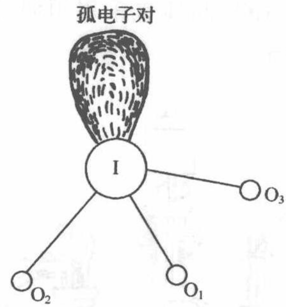


图 3.19 IO_3 基团的结构示意图.

个 I—O 键在 z 轴方向的偶极矩并无相互抵消；二是由于 IO_3 基团具有一孤对电子轨道的结果.

§ 3.10 α-$LiIO_3$(α 碘酸锂)晶体[121,122]

α-$LiIO_3$ 晶体是一种具有旋光、热释电、压电、非线性光学、电光等效应的极性晶体，但它不是铁电体；它虽是水溶性晶体，但它不易潮解，能够承受较高的激光功率密度；它的非线性光学系数约比 KDP 晶体的大一个数量级；没有多畴的问题；晶体的光学均匀性优良；并具有较宽的透光波段；易于从水溶液中生长出优质大尺寸晶体等. 因此 α-$LiIO_3$ 晶体是一种有实用价值的非线性光学晶体. 它的缺点是不能实现最佳相位匹配.

碘酸锂有两种同质异构体，即 α-$LiIO_3$ 和 β-$LiIO_3$ 两种异构体. α-$LiIO_3$ 晶体的对称性：点群为 C_6-6；空间群为 C_6^3-$P6_3$. β-$LiIO_3$ 晶体的对称性：点群为 C_{4h}-$4/m$；空间群为：C_{4h}^4-$P\frac{4_2}{n}$，具有对称心，无非线性光学效应. 因此，通常所指的非线性光学碘酸锂晶体是专指 α-$LiIO_3$ 晶体而言的.

3.10.1 α-$LiIO_3$ 晶体生长[123~127]

碘酸锂在水中的溶解度较大. 但它的溶解度温度系数却比较

小，而且为负值，故 α-$LiIO_3$ 晶体宜采用恒温蒸发法来生长，晶体生长装置如图 3.20 所示.

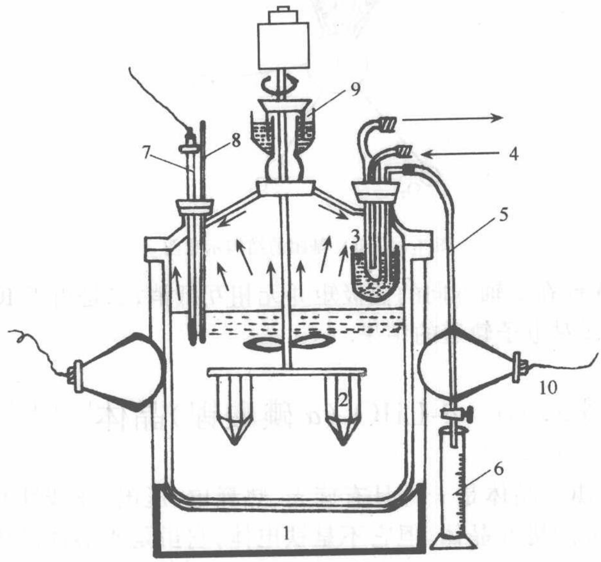


图 3.20　蒸发法晶体生长装置示意图.

1. 底部加热器；2. 晶体；3. 冷凝器；4. 冷却水；5. 虹吸管；6. 量筒；7. 导电表；8. 温度计；9. 水封；10. 红外加热灯.

水溶液恒温蒸发法生长晶体的基本原理是，将溶剂水不断地从溶液中蒸发移出，使溶液处于过饱和状态. 根据晶体生长的具体情况，严格地控制溶液中溶剂水在单位时间内的蒸发量，就可保持溶液具有一定大小的过饱和度.

由于 $LiIO_3$ 具有两种同质异构体，因此为了生长出优质大尺寸 α-$LiIO_3$ 晶体，在溶液中必须避免 β-$LiIO_3$ 晶体的发生，如果 β-$LiIO_3$ 晶体一旦在溶液中出现，就会繁殖很快，而 α-$LiIO_3$ 晶体生长就被抑制，致使培育 α-$LiIO_3$ 晶体的工作无法进行. 在生长 α-$LiIO_3$晶体过程中，为了避免 β-$LiIO_3$ 晶体的出现，应对 α-$LiIO_3$ 和 β-$LiIO_3$ 两种晶体各自在水中的溶解度曲线和第二溶解度曲线进

行测定. 图 3.21 示出了 α-$LiIO_3$ 和 β-$LiIO_3$ 两种晶体各自在水中的溶解度曲线及其第二溶解度曲线.

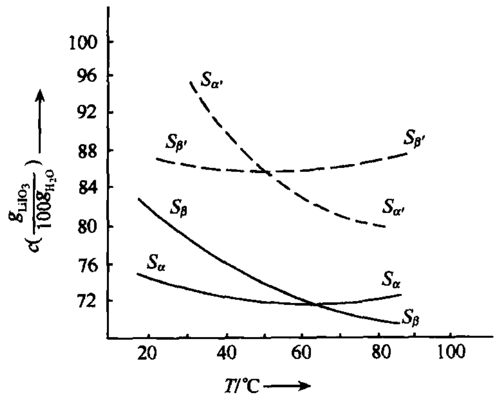


图 3.21　$LiIO_3$ 晶体在水中的溶解度和第二溶解度曲线.

从图 3.21 中可以看出,当温度低于 50℃时,溶液中较易于自发形成 β 相晶核,但当温度高于 50℃时,则 α 相晶核较易于形成. 当 α,β 两相共存于溶液中时,α-$LiIO_3$ 晶体在 60℃以下稳定,高于此温度时,则 β-$LiIO_3$ 晶体较稳定. 但只要严格地控制溶液的过饱和度,在较高的温度下生长 α-$LiIO_3$ 晶体,是能够完全避免出现 β-$LiIO_3$ 晶体的,在生长 α 碘酸锂晶体时,最引人注目的问题是 α 碘酸锂晶体沿 z 轴两端的生长特性,即 α 碘酸锂晶体的生长外形,通常为六方双锥$\{10\bar{1}1\}$与六方柱$\{10\bar{1}0\}$两种单形相聚合而成的聚形. 如图 3.22 所示.

当 α-$LiIO_3$ 晶体生长时,总是表现出沿 z 轴的一端生长速度较大,而 z 轴的另一端生长速度较小. 如果生长速度较大的一端定为 z 轴的正方向,则生长速度较小的一端便为 z 轴的负方向. 当晶体生长温度为 70℃,溶液的 pH 值为 7,若采用晶体静止法生长时,则 3 个方向的生长速率之比为

$$v_{[0001]}:v_{[000\bar{1}]}:v_{柱面} = 20:4:1$$

对于 z 轴两端生长速率发生显著差异的现象,可作如下解释:

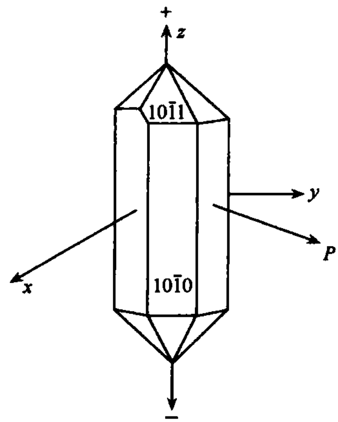


图 3.22 α-$LiIO_3$ 晶体的生长外形.

α-$LiIO_3$ 晶体是一种极性晶体，其 z 轴之一端为正电极，另一端为负电极. $LiIO_3$ 过饱和溶液的 $LiIO_3$ 分子部分地电离为 Li^+ 与 IO_3^- 离子，这样在晶体的正电极，必然是 IO_3^- 优先进入晶体点阵位置. 随后，由于电荷的不平衡，又使 Li^+ 进入相应晶体点阵位置，由于 IO_3^- 的质量为 Li^+ 的 60 倍，故 Li^+ 的热骚动速度约为 IO_3^- 的 8 倍，从而使 IO_3^- 进入正电极表面的概率大于 Li^+ 进入负电极表面的概率，结果表现为正电极方向的生长机率为负电极方向的 5 倍. 但按上述解释却无法阐明强酸性溶液中 α-$LiIO_3$ 晶体的 $v_{[000\bar{1}]}>v_{[0001]}$ 的生长现象.

经过纯化处理 $LiIO_3$ 原料，在 70℃温度下蒸发溶剂水，用转动晶体的方法，在不同 pH 值条件下生长 α-$LiIO_3$ 晶体样品，然后测量正负极生长速率比，实验结果见表 3.5. 在 pH＝2.9 左右时，晶体的极性生长发生倒易. 当 pH＝2.5 时，负极端的生长速度已为正极端的 3 倍. 当 pH＝2.3 时，负极端的生长速度为正极端的 5 倍. 当 pH＜2.3 时，正极端几乎不生长，就像在中性溶液中的负极端一样，而且在正极端经常出现负方向生长的孪晶.

表 3.5 pH 值对 α 碘酸锂晶体两极端生长速度的影响

序 号	pH 值	$v[000\bar{1}]/v[0001]$
1	7	1/20
2	4.3	1/4
3	3.2	1/1.1
4	2.5	3/1
5	2.3	5/1

当 $v_{[0001]}<v_{[000\bar{1}]}$时，可作如下解释：在酸性溶液中，$H^+$将在负极端富集，必然有较多的 H^+进入 $LiIO_3$ 点阵位置，为了保持电中性，Li^+必然要发生空位，以使生长界面粗糙化，降低了晶体生长所需要克服的能垒，从而增加了该方向的生长速率，并当 H^+浓度增加到一定数值后，负极方向生长速率将大于正极方向，从而发生了极性生长的倒易现象，但这却又解释不了 $v_{[0001]}>v_{[000\bar{1}]}$的生长现象.

曾有人提出用 Zeta 电势变号以及 I_2 分子吸附的观点来解释有关 α-$LiIO_3$ 晶体极性生长的问题.

按照 Sterm 关于双电层理论的处理，在电解质溶液中运动着的带电界面可分为两个双电层，即吸附层和扩散层，界面 Zeta 电势可以因吸附决定电势的离子而改变符号. 对于那些解离度依赖于 pH 值的生长体系，H^+常是决定电势的离子，所以在 α-$LiIO_3$ 晶体生长过程中，假定 H^+在[$000\bar{1}$]端面吸附，并使该端面的 Zeta 电势变号是合理的，这将导致 α-$LiIO_3$ 晶体生长基元从溶液中扩散到[0001]方向端面和[$000\bar{1}$]方向端面的扩散激活能趋于接近，从而使籽晶极性两端面的生长速率趋于接近.

生长优质大尺寸 α-$LiIO_3$ 晶体的条件如下：

(1) 采用高纯结晶原料，溶剂为无菌水.

(2) 优选完整的晶种和最佳切型.

(3) 晶体生长朝下，并作周期性的正—停—反转动.

(4) 严格而精确地控制水的蒸发量和恒定的生长温度.

3.10.2 α-$LiIO_3$ 晶体的主要性质[4,127~133]

光性：负光性单轴晶，$n_o > n_e$.

熔点：420℃.

密度：$4.5\times10^3 kg/m^3$.

硬度：4 Mohs.

化学性质：吸潮.

热膨胀系数(293K 时)：

$//z$ 轴：$48\times10^{-6}\times K^{-1}$,

$\perp z$ 轴：$28\times10^{-6}\times K^{-1}$.

透光波段：0.3～5.5μm.

折射率与波长的色散关系(λ：/μm)，(误差：±0.00005)为

$$n_o^2 = 2.083648 + \frac{1.332068\lambda^2}{\lambda^2 - 0.035306} - 0.008525\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 1.673463 + \frac{1.245229\lambda^2}{\lambda^2 - 0.028224} - 0.003641\lambda^2.$$

折射率的标准值如下：

λ/μm	n_o	n_e
0.355	1.9832	1.8104
0.532	1.8982	1.7480
0.633	1.8818	1.7354
0.694	1.8754	1.7304
1.06	1.8571	1.7165

非线性光学系数如下：

$d_{33}(2.12\mu m) = -6.41\times10^{-12} m/V$,

$d_{33}(1.318\mu m) = -6.75\times10^{-12} m/V$,

$d_{33}(1.06\mu m) = -7.02\times10^{-12} m/V$,

$d_{31}(2.12\mu m) = -6.43\times10^{-12} m/V$,

$d_{31}(1.318\mu m) = -6.82\times10^{-12} m/V$,

$d_{31}(1.06\mu m)=-7.11\times10^{-12}m/V$,

$d_{31}(0.6943\mu m)=-8.41\times10^{-12}m/V$,

$d_{15}(1.06\mu m)=d_{31}=-(5.53\pm0.3)\times10^{-12}m/V$.

相位匹配角如下：

$$\theta_m = 29.8° \quad (\lambda = 1.06\mu m),$$

$$\theta_m = 28.9° \quad (\lambda = 1.0845\mu m),$$

$$\theta_m = 27.2° \quad (\lambda = 1.1523\mu m).$$

相位匹配方向上的非线性光学系数

$$d_{ooe} = d_{I} = d_{15}\sin\theta.$$

激光损伤阈值

$$\geqslant 6 \times 10^7 W/cm^2 \quad (\lambda = 1.06\mu m, \tau_p = 20),$$

$$\geqslant 7 \times 10^9 W/cm^2 \quad (\lambda = 0.532\mu m, \tau_p = 0.15),$$

$$\geqslant 5 \times 10^7 W/cm^2 \quad (\lambda = 0.347\mu m, \tau_p = 10).$$

线性吸收系数(α)如下：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.347	0.1～0.3
0.515	0.24～0.25
0.66	0.06～0.07
1.064	0.02～0.08
1.08	0.06
1.32	0.07～0.08

能量转换效率(η)：当 $\theta_I=52°$，晶体通光长度 $L=1.1cm$，辐射的功率密度$=1.8\times10^8W/cm^2$ 时，对 $Cr:Al_2O_3$ 激光辐射($\lambda=0.6943\mu m$)的二次谐波的能量转换效率 $\eta=40\%$；当 $\theta_I=30°$，晶体通光长度 $L=1.8cm$，辐射的功率密度$=1.0\times10^7W/cm^2$ 时，对 Nd：YAG 激光辐射($\lambda=1.06\mu m$)的二次谐波的能量转换效率 $\eta=44\%$.

3.10.3 α-$LiIO_3$ 晶体的主要用途

(1) 可用来制作 Nd：YAG 激光器的腔内倍频器件，以产生绿色激光；也可用于 Cr：Al_2O_3 激光器，以产生紫外激光；用于差频技术，以产生红外激光，它还可实现参量振荡与上转换等.

(2) α-$LiIO_3$ 晶体是一性能优良的压电晶体，适用于制作宽带高频换能器.

(3) α-$LiIO_3$ 晶体的双折射率较大，可用于制作偏光镜.

α-$LiIO_3$ 晶体在使用上的缺点是：它的相位匹配角较小(30°)，其折射率随温度变化也很小，在透光波段内，室温和室温以上，对任何波长都不可能实现 90°相位匹配，因此激光转换效率不能再提高，从而就影响到它作为非线性光学材料的应用.

§3.11 α-HIO_3(α 碘酸)晶体[134,135]

α-HIO_3 晶体属于多功能晶体，它是碘酸盐晶体中发现最早的一种压电晶体，同时，它也是一种非线性光学晶体和声光晶体.

3.11.1 α-$LiIO_3$ 晶体生长

α-HIO_3 晶体生长方法与 α-$LiIO_3$ 晶体的生长方法相类似，通常采用恒温蒸发法生长. 首先，优选 α-HIO_3 晶种，然后，将配制适宜浓度的 HIO_3 饱和溶液注入育晶器中，由于溶剂水不断地蒸发，从而使配制的 HIO_3 饱和溶液保持一定的过饱和度，在单位时间内的溶剂蒸发量随育晶器中的溶液量与晶体生长表面积之比的大小而定，一般晶体生长温度为 40℃左右，晶体生长周期约 20～25d(天)，这样就可生长出较大尺寸的 α-HIO_3 晶体.

3.11.2 α-HIO_3 晶体的主要性质[136~138]

光性：负光性双轴晶，$2V_z=133°$($\lambda=532$nm).

对称性：点群：D_2-222；晶胞参数：$a=5.54$ Å，$b=5.89$ Å，$c=$

7.73Å，$z=4$.

解理面：{001}.

密度：4.63g/cm^3.

适当波段：0.35～1.6μm.

折射率与波长间的色散关系（$\lambda=\mu m$）

$$n_x^2 = 2.5761 + \frac{0.6973\lambda^2}{\lambda^2 - 0.05550736} - 0.0201\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.4701 + \frac{1.2054\lambda^2}{\lambda^2 - 0.05044516} - 0.0152\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.6615 + \frac{1.1316\lambda^2}{\lambda^2 - 0.05202961} - 0.0398\lambda^2.$$

折射率的标准值如下表所列：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.532	1.8541	1.9831	2.0092
0.694	1.8315	1.9517	1.9776
1.064	1.8129	1.9273	1.9500

注：晶体物理学轴 x,y,z，对应于晶体学轴 a,b,c.

非线性光学系数为

$$d_{36}(1.065\mu m) = (9.5 \pm 1.3)d_{36}(\text{KDP}) =$$
$$(4.13 \pm 0.56) \times 10^{-12}\text{m/V}.$$

当光波在晶体的主截面内传播时，其有效非线性光学系数为

xy 平面：$d_{eoe} = d_{oee} = d_{36}\sin 2\varphi$

yz 平面：$d_{eeo} = d_{36}\sin 2\theta$,

xz 平面：$(\theta < V_z)$：$d_{eoe} = d_{oee} = d_{36}\sin 2\theta$,

xz 平面：$(\theta > V_z)$：$= d_{eeo} = d_{36} \cdot \sin 2\theta$.

激光损伤阈值如下：

λ/μm	τ_p/ps	I/($\times 10^9$W·cm^{-2})
0.532	45	30
0.532	1500	>0.02
1.064	45	50

3.11.3 α-HIO_3 晶体的主要用途

α 碘酸晶体主要用于声光调制和偏转器，目前已很少用作非线性光学器件的材料.

§3.12 KIO_3(碘酸钾)晶体[139~141]

KIO_3 晶体是一种多功能晶体，它具有优良的压电、热释电、电光和非线性光学性质，这种晶体的非线性光学系数比 KDP 晶体的约大一个数量级. 晶体虽是从水溶液中生长出来的，但不易潮解，光学均匀性优良，人们估计它在碘酸盐系列晶体中为性能最好的非线性光学晶体，因此，KIO_3 晶体多年来一直是晶体生长领域中引人注目的研究对象之一.

KIO_3 晶体是一种铁电体，从高温相到低温相，要发生多次相变. 在 212℃以上属于三方晶系，空间群为 $R3m$；从 212℃到 72.5℃属于单斜晶系，空间群为 Cm；从 72.5℃到 −5℃属于三斜晶系，空间群为 PI；晶胞参数 $a=7.710$ Å，$b=7.701$ Å，$c=7.698$ Å，$\alpha=109°6'$，$\beta=109°27'$，$\gamma=109°29'$. 多年来，人们一直希望能获得大尺寸 KIO_3 晶体，然而由于 KIO_3 晶体生长的特殊困难性，始终未能如愿. 仅在 1974 年，Hamid 用对流蒸发法生长出边长为毫米级的 KIO_3 晶体，直到 1985 年，山东大学晶体材料研究所采用水溶液降温蒸发法，才生长出尺寸为 $18\times18\times40mm^3$ 的透明 KIO_3 晶体.

3.12.1 KIO_3 晶体的溶解度及单晶晶核形成

采用高纯的 KIO_3 和 HIO_3 作为结晶原料，以去离子水为溶剂，配制饱和碘酸钾溶液，然后把 HIO_3 加入到 KIO_3 饱和溶液中，使溶液中 $7\%<(KIO_3/HIO_3)<15\%$(wt%).

用动态平衡法测定在常温常压下的 KIO_3 的溶解度曲线，测定的实验结果如图 3.23 所示.

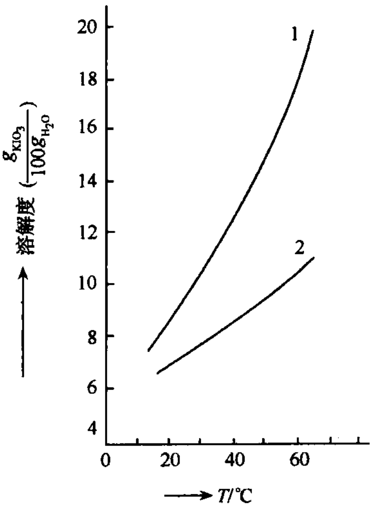


图 3.23 KIO_3(1)在水中的溶解度曲线.

图 3.23 示出的曲线(2)为单斜相 $KH(IO_3)_2$ 的溶解度曲线. 当溶液中 HIO_3 达到一定限度后,就会有 $KH(IO_3)_2$ 相析出. 当溶液中(HIO_3/KIO_3)<7.4%时,溶液中只有 KIO_3 相析出. 当溶液中 7.4%<(HIO_3/KIO_3)<15%时,溶液中将首先析出 $KH(IO_3)_2$ 相或 KIO_3 相和 $KH(IO_3)_2$ 相同时析出,并随着温度的升高,KIO_3 单相区有扩大的趋势.

要使晶体从溶液中自发成核,溶液需要具有一定的过饱和度,一种溶液从饱和点温度下降到开始自发成核的温度区间,此时的饱和度称为溶液的过饱和度. KIO_3 溶液的过饱和度的大小与溶液中 HIO_3 含量有明显的关系,例如,在 45℃时,当搅拌速度为 200rpm 时,纯 KIO_3 溶液的最大过饱和度的温度为 3.5℃,但在同样的实验条件下,当溶液中(HIO_3/KIO_3)=5%时,其允许的最大过饱和度的温度为 4.5℃. 当溶液中(HIO_3/KIO_3)=7%时,其最大过饱和度的温度为 5.2℃. 这说明在一定 HIO_3 浓度范围内,KIO_3 溶液的过饱和度随溶液中 HIO_3 的含量增加而增大的. 在纯 KIO_3 溶液中不可能得到 KIO_3 单晶,无论是用水溶液降温法,还

是用蒸发法，在纯的 KIO_3 溶液中所能得到的都是些方形或近似球形的 KIO_3 多晶.

3.12.2 KIO_3 单晶生长

KIO_3 单晶生长的困难是：(1)难以获得优质完整的小单晶作晶种；(2)单晶生长速度小；(3)溶液的稳定性差，极易出现酸式碘酸盐杂晶.

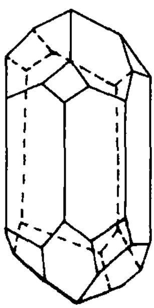


图 3.24 KIO_3 单晶的外形.

KIO_3 单晶生长的重要环节是优选晶种，可采用自发成核的方法以获得小单晶或从透明孪晶上切下透明的单晶部分作为晶种. 将预先优选的晶种经净化处理后，牢固地固定在籽晶架上，放入烘箱中升温，直至达到溶液的饱和点温度. 将预先配制好的 KIO_3 溶液倒入育晶器中，用吊晶法精确测定溶液的饱和点温度，反复地准确测定后，升温 5～10℃，对溶液进行过热处理数小时，然后降温至饱和点温度以上 0.5℃左右，即可把预热好的晶种引入溶液中，待晶体表面微溶后，再逐渐降温，晶种便开始恢复生长. 对晶体作定时正反方向转动，然后根据碘酸钾的溶解度曲线，采用降温蒸发法生长晶体，晶体生长温度区间为 50～35℃，KIO_3 单晶的生长外形是由六个柱面与六个锥面所组成，如图 3.24 所示.

3.12.3 KIO_3 晶体的性质[142]

1992 年尹鑫、吕孟凯等采用 30mm×15mm×15mm 完全单畴化的 KIO_3 单晶，用 V 棱镜法在可见光波长范围内，测量了 KIO_3 晶体的主折射率，所得结果如下表所列：

$\lambda/\mu m$	0.4358	0.4861	0.5401	0.5893	0.6563	0.7063
n_x	1.7283	1.7138	1.7024	1.6967	1.6899	1.6863
n_y	1.8831	1.8599	1.8419	1.8329	1.8227	1.8172
n_z	1.8867	1.8630	1.8448	1.8358	1.8252	1.8199

折射率与波长间的色散关系($\lambda/\mu m$)

$$n_x = 2.77188 + \frac{0.0332392}{\lambda^2 - 0.6354164},$$

$$n_y = 3.19062 + \frac{0.0505718}{\lambda^2 - 0.477380},$$

$$n_z = 3.19858 + \frac{0.0512997}{\lambda^2 - 0.478376}.$$

Nd：YAG 激光器的基频光和倍频光的折射率分别为

$$n_x = 1.6740, n_y = 1.7992, n_z = 1.8016 \quad (\lambda = 1.0642\mu m),$$

$$n_x = 1.7047, n_y = 1.8454, n_z = 1.8489 \quad (\lambda = 0.532\mu m).$$

根据 KIO_3 晶体折射率数值大小的排列顺序来看，其相位匹配曲面对应于 Hobden 的双轴晶相位匹配的第 9 种类型. 若用 $LiIO_3$ 作参比晶体样品，所求得的 KIO_3 晶体非线性光学系数(即倍频系数)为

$$d_{31} = 1.2d_{31}^{LiIO_3};$$

$$d_{32} = 1.8d_{31}^{LiIO_3}.$$

§ 3.13 $AMoO_3(IO_3)$(A=K,Rb,Cs)(碘钼酸盐)和 $A[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$($A=NH_4$,Rb,Cs)(碘钒酸盐)晶体[143,144]

Sykora 等先后于 2001 年和 2002 年报道了 $AMoO_3(IO_3)$(A=K,Rb,Cs)和 $A[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$($A=NH_4$,Rb,Cs)系列晶体.

(1) $AMoO_3(IO_3)$ 包括 $KMoO_3(IO_3)$，$RbMoO_3(IO_3)$，$CsMoO_3(IO_3)$三种晶体，这三种晶体均是采用水热法合成的. 所采用的晶体原料分别为 MoO_3，KIO_4；MoO_3，$RbIO_4$；MoO_3，$CsIO_4$. X 射线衍射晶体结构分析表明，$KMoO_3(IO_3)$晶体的空间群为 D_{2h}^{15}-$pbca$，具有对称中心. $RbMoO_3(IO_3)$，$CsMoO_3(IO_3)$两种晶体结构同型. 空间群均为 C_{2V}^{9}-$Pna2_1$，为极性空间群. 激光粉末倍频效应均

为石英(α-SiO_2)的400倍. 热分析结果为: $RbMoO_3(IO_3)$和$CsMoO_3(IO_3)$晶体分别在494℃和486℃时还是稳定的,紫外-可见光漫反射光谱测定表明,当带隙为1～3.1eV时,两种晶体均是高度透明的,从水热法生长晶体的情况来看,易于生长出毫米级一克重量级晶体.

$RbMoO_3(IO_3)$和$CsMoO_3(IO_3)$两种晶体所以能够具有较大的二次谐波发生(SHG)响应,不仅是来源于空间群的极性和IO_3^-阴离子的孤电子对,而且还由于Mo(VI)—O键的高度极性. 大的Cs,Rb阳离子倾向于形成非中心对称配位环境,有助于非中心对称化合物晶体的形成.

(2) $A[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$包括$NH_4[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$, $Rb[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$, $Cs[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$三种晶体,这三种晶体均是采用水热法合成的. 所采用的晶体原料分别为V_2O_5, NH_4IO_4, I_2O_5; V_2O_5, $RbIO_4$, I_2O_5; V_2O_5, $CsIO_4$和I_2O_5. 所生长的晶体为黄色—深橙色. 这三种晶体所属空间群均为C_{2v}^{22}-$Ima2$. $Cs[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$晶体的激光粉末倍频效应为石英(α-SiO_2)的500倍. 这类晶体所以能够具有大的SHG响应的起源于具有非成键的孤电子对、d^0过渡金属V原子促使VO_6为畸变八面体,从而导致无对称中心. 大的Cs^+阳离子倾向于与更多阴离子接触,以形成无中心对称的配位环境.

参 考 文 献

[1]张克从. 近代晶体学基础. 北京:科学出版社,1987

[2] 张克从、张乐潓. 晶体生长. 北京:科学出版社,1981

[3] Belouet C. Prog. Crystal Growth Charact. 1981(3):121～156

[4] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag,1991

[5] 苏根博、曾金波、贺友平. 硅酸盐学报. 1997,25(6):717

[6] Bruce Woods,Mike Rakel,et al. ,SPIE. 1995(2541):123～130

[7] 杨上峰、苏根博、李征东等. 人工晶体学报. (1999),28(1):42

[8] Potapenko S yu. J. of Crystal Growth. 1993(133):132

[9] Takatomo sasaki. J. of Crystal Growth. 1990(99):820

[10] 傅有君、高樟寿、刘嘉民. 强激光与粒子束. 1998,10(1):118

[11] Chernov A A ,Zaitseva N P. Rashkovich L N. J. of Crystal Growth. 1990(102): 793~800

[12] 官月英、张秀珠. 人工晶体学报. 1994,23(2):169

[13] Zaitseva N P, Rashhovich L N,et al. , J. of Crystal Growth. 1995(148):276~282

[14] Zaitseva N P. Yoreo J De. J of Crystal Growth. 1997(180):255~262

[15] Nakatsuka M, et al. J,of Crystal Growth. 1997(171):530~537

[16] Zaitseva N P. J. Atherfon, R. Rozsa etal. , J. of Crystal Growth. 1999(197): 911~920

[17] Zaitseva N, Carman L. Prcgress in Crystal Growh and Characterization of materials. 2001:1~118

[18] Rashkovich L N. KDP Family of Crystals. Hilger-Bristol,1991

[19] Bordui P F, Loiacono G M. J. of Crystal Growth. 1984(67):168

[20] Sheel H J,Elwell D. J. of Crystal Growth. 1972(12):153

[21] 王希敏、刘福强、张克从. 人工晶体学报. 1992,21(3):286

[22] 王文山、巢依群. 南京大学学报(自然科学版). 1983(1):32

[23] 颜明山等,科学通报. 1988(14):1053

[24] Yokotani A, et al.. J. Appl. Phys.. 1987,61(9):4696

[25] Yokotani A,et al.. Appl. Phys. Lett.. 1986,48(16):1030

[26] Loiacono G M, et al.. Ferroelectrics. 1987(71):49

[27] Noor J W, Dam B, J. Crystal Growth. 1986(76):243

[28] Smith W L,Appl. Opt. 1977(6):1798

[29] Fimerl D. Ferroelectrics. 1987(72):95

[30] Midwinter J E,Warner J. Br . J. Appl. Phys.. 1965(16):1135

[31] Levine B F, Bethea C G. Appl. Phys. Lett. ,1972(20):272

[32] Kikoin I K (ed). Tables of Physical Constants. Atomizdat,Moscow,1976

[33] Choy M M, Byer R L. phys. Rev.. 1976(B14):1693

[34] Gridin V A,Krotov V A, Petrovsky A N. Sov. J. Quantum Electron. 1976(6):163

[35] Bass M, Barrett H H. Appl. Opt. 1973(12):690

[36] Jiang Min-hua,Fang Chang-Shui,Yu Xi Ling ,et al.. J. Crystal Growth. 1981 (53):283~291

[37] Belouet C, Monner M. J. Crystal Growth. 1975(30):128

[38] 房昌水、郑道泓、蒋民华. 山东大学学报(自然科学版). 1979(4):51~56

[39] Kato K. IEEE. J. 1974(QE-10):616

[40] Ballman A A,et al.. J. Crystal Growth. 1986(75):390～394

[41] Sonin A S, Vasilevskaya A S. Electrooptic Crystal. Atomizdat Moscow,1971

[42] Barnes N P,Gettemy D J,Adhav R S. J. Opt. Soc Am.. 1982(72):895

[43] Kielich S. Opto-electronics. 1970(2):125

[44] Rabson T A,et al.. Appl. Phys. Lett.. 1972(20):282

[45] Machewirth J P,et al.. Laser Focus. 1976 12(5):104

[46] 中晶光电子公司. 人工晶体的世界,世界级人工晶体产品说明书 2002

[47] 王希敏、许实、张克从. 人工晶体学报. 1994,23(1):33

[48] 闵乃本,晶体生长的物理基础. 上海:上海科技出版社 1983

[49] Bordui P F,et al.. J. Crystal Growth. 1984(67):164

[50] Bespallov V I. Sov. J. *Quantum Electron*. *1982,12(11):1527*

[51] Zernike F. J. Opt. Soc. Am. 1965(55):210

[52] Ghosh G C,Bhar G C. IEEE. J. 1982,(QE-18):143

[53] Reintjes J,Eckardt R C. Appl. Phys. Lett. 1977(30):91

[54] Kurtz S K,Jerphagnon J, Chog M M,Nohlinear Dielectric Susceptibilities,Berlin, Heidelberg: Springer 1979

[55] Adhav R S. J. Opt. Soc. Amer. 1969(50):414～418

[56] Adhav R S. J Appl. Phys. 1968,39(9):4091～4094

[57] Fimerl D,Ferroelectrics. 1987(72):95

[58] Midwinter J E. J. Warner, Br. J. Appl. Phys.. 1965(16):1135

[59] Kato K. IEEE. J. 1974. (QE-10):616

[60] 张克从、张红. 科学通报. 1996,41(14):1294

[61] 张克从、王希敏. 科学通报. 2001,46(10):793

[62] 刘向阳等. 硅酸盐学报. 1988,16(2):163～171;1988,16(4):345～350

[63] Masse R,Grenier J C. Bull. Soc. Frand. Mineral Crystallogr. 1971(94):437～439

[64] Hagerman M E, Poeppelmeier K R. Chem. Mater. 1995,7(4):602～621

[65] Haussuhi S, Shi Luping,et,al. ,Cryst Res Technal. 1994,29(4):583

[66] 王继扬、施路平、魏景谦等. 硅酸学报. 1994,22(4):347

[67] Phillips M L F,Harrison W T A et al. SPIE. 1989,(1104):225

[68] Janman R H. Solid State lonics. 1989,32/33:45

[69] Chani V I,Shimamura K Endos,et al. ,J of Crystal Growth. 1997,171(3～4):472～476

[70] Grennel S J,Cheetham A K et al. Chem mater. 1992(2):383～386

[71] Mayo S C,Thomas P A, Loiacono G M et al. , Acta Cryst. 1994(B50):655

[72] 魏景谦、王继扬、刘耀岗等. 人工晶体学报. 1999,28(4):314～323

[73] 张克从、龚亚京、王希敏. 人工晶体学报. 1999,28(4):314～323
[74] Isaenkol,Merkulov A, Tyurikov et al. , J. of Cryotal Growth. 1996(166):502
[75] 张克从、王晓燕、王希敏. 北京工业大学学报. 1998,24(1):1～8
[76] Cheng L T,Cheng L K,Harlow R L. ,et al. ,Appl. Phys Lett.. 1994,62(2):10
[77] Jarman R H, Grubb G. SPIE. 1988(968):108
[78] Rangan K K,et al. , Inorg. Chem.. 1993(32):4291
[79] 张克从、姚文生、常新安等. 北京工业大学学报. 2000,26(2):20～26
[80] Masse R, Grenier J C,Bull Soc. Frand. Mineral Crystallogr. 1971,(94):347～439
[81] Tordjman I, Masse R, Guited J C, Z. Kirst.. 1974(139):103～105
[82] Zumsteg F C, Bierlein J D,Gier T E,J. Appl. Phys. 1976,47(11),4980～4985
[83] Laudise R A, Cava R J, Caporaso A J. J. of Crystal Growth. 1986,(74):275～280
[84] Gier T E, Patent U S(专利). 1980(4):111. 654
[85] Jacco J C,et al. , J. of Crystal Growth. 1984(70):484
[86] Ballman A A, Brown H, Olson D H,Rid C E J. of Crystal Growth. 1986(75):390
[87] Voronkova V I, et al.. Sov,J. Quan. Electron. 1985,27(7):2185～5
[88] Yanovskii V K,et al.. Phys. Stat. (a). 1986(93):665～668
[89] Massey G A, et al.. Appl. Optics. 1980,19(24):4136～4137
[90] Bierlein J D,et al.. Appl. Phys. Lett. 1989,54(9):27
[91] Iliev K, Peshev P,et al.. J. Crystal Growth. 1990(100):219～224
[92] 张克从、魏明、王希敏. 硅酸盐学报. 1992,20(2):147
[93] Bierlein J D,Gier T E. U. S. Patent. 1976,3949323
[94] Laudise R A, Patent. U S. 1987,465 4111
[95] Belt R F, Gashurov G, Laudise R A. 968, Ceramics and Inorg. Crystals for Optics,Electro-Optics,and Nonl. Conv.. 1988(968):100
[96] Jia Shou-quan,Jiang Pei-Zhi,et al.. J. Crystal Growth. 1986(79):970
[97] Jia Shou-Quan,Niu-Hong-da,et al.. J. Crystal Growth. 1990(99):900
[98] 沈德忠. 人工晶体学报. 2001,30(1):28
[99] CASTECH FG. Crystal Catalog. 2001/2002
[100] Liu Y S,Dentz D,Belt R. Opt. Lett.. 1984(9):76
[101] Dyakov V A, Krasnikov V V,et al.. Sov. J. Quantum Electron. 1988(18):1059
[102] Bokut B V. J. Appl. Spectrose. 1967,(7):425
[103] Vanherzeele H, J. D. Bierlein,F. C. Zumsteg,Appl. Opt. 27,3314(1988).
[104] Zumsteg F C. Laser Focus. 1978,14(7):18
[105] Driscoll T A,et al.. J. Opt. Soc. Am. 1986,(B 3):683
[106] Gettemy D J,et al.. IEEE. J. 1988(QE-24):2231

[107] Belt R F, Gashurov G, Liu Y S. Laser Focus. 1985,21(10):110
[108] Satyanarayan M N, Deepthy A,Bhat H L. Critical Reviews in salid State and Materials Sciences. 1999,24(2):103～191
[109] Bierllin J D,Vanhergeele, H,Badman A A Appl. Phys. Lett.. 1989,54(9):783
[110] Isaenko L L Merkulov A A,et al. ,J of Crystal Growth. 1997(146):171
[111] Cheng L K,Cheng L T,Bierlein J D,et al.. Appl. Phys. lett.. 1993,62(4):346
[112] Mashkovtsev R I, lsaenko L I. Phys. Stat. Sol. (b). 1996(198):577
[113] Cheng, L K,Cheng L T, Bierlein JD,et al. Appl. Phys. Lett.. 1994. 64(11):1321
[114] Dmifriev V G, Gurzadyan G G, Nihogosgan D N, Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Perlin,New York:Springer Slries in Opfical Sciences,1991
[115] Risk W P,Laiacono G M. Appl. Phys. Lett. 1996,69(27):4157
[116] Thomas P A, Mago S C. , Watts B E Acta Cryst. 1992(B. 48):401C
[117] Han J, Liu Ŷ, Wang M. ,et al J Crystal Growth 1993(128):884
[118] Kenndy G T, Reid D T, Millir A et al.. Opt. Lett. 1998,23(7):503
[119] Cheng L K,Cheng L T,Zumsteg,F C,et al, J of Crystal Growth. 1993(132):289
[120] Cheng L T,Cheng L K, Bierlein J D, et al. Appl. Phys. Lett. 1993,63(19):2618
[121] 陈万春、马文漪、刘道丹等,人工晶体. 1987,16(2):126
[122] Rosenzweig A, Morosin B, Acta. Cryst. 1966(20):758
[123] G. G. Muradyan,et al. J. Cryst. Growth. 1981(52):936
[124] 碘酸锂晶体研究小组. 物理. 1972(1):28
[125] 碘酸锂晶体研究小组. 物理学报. 1974(24):91
[126] 陈万春. 物理. 9,525(1980)
[127] 刘嘉民、李晓云,人工晶体. 1985,14(3～4):113
[128] Nath G,Nehmanesch H, Gsanger M. Appl. Phys. Lett. 1970(17):286
[129] Kabelka V I, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1975(5):255
[130] Karpenko S G,et al. Sov,J. ,Quantum Electron. 1974,(4):979
[131] Van Stryland E W,et al.. IEEE. J. 1984(QE-20):434
[132] Deserno U. Nath G. Phys. Lett. 1969(30A):483
[133] Gettemy D J,et al. IEEE J. 1988(QE-24):2231
[134] Kurtz S K,Perrg T T, Bergman J G Appl. Phys. Lett. 1968(12) :186
[135] Pinnow D A, Diton R W. Appl. Phys. Lett. 1968(13):156
[136] Naito H, Lnaba H,Opto-electronics. 1972(4):335
[137] Kovrigin A I, Nikles P V. JETP. Lett. 1971(13):313

[138] Andrews R A, IEEE J. (QE-6):68(1970).
[139] 吕孟凯、张克从. 中国科学(A辑). 1986(9):975
[140] 吕孟凯、张克从. 硅酸盐学报. 1986 14(1):113
[141] Kurtz S K, Perry T T. J Appl. Phys. 1968(39):3798~3813
[142] 尹鑫、吕孟凯等. 光学学报. 1992,12(7):657
[143] Richard Esykora, Kang Min OK, Shir Halasyamani P, et al., J. Am. Chem. Soc. (2002)124(9):1951~1957
[144] Richard E Sykora, Kang Min OK, Shir Halasyamani P, et al., Chem. Mater. 2002,14(6):2741~2749

第四章　硼酸盐晶体

硼酸盐化合物现已超过千种，其中天然矿物约为 200 种，其他均为人工合成的化合物.

硼酸盐晶体中的硼氧基团的结构类型多种多样，但这些硼氧基团的最基本的结构基团有两种类型，一种是平面三角形配位的 BO_3 基团，另一种是四面体配位的 BO_4 基团. 从这两种最基本的结构基团出发，由于氧原子具有桥联的特性，可形成种类繁多的结构基团，BO_3 与 BO_4 基团可以以不同的方式通过氧桥联的作用，结合成多聚基团. 在硼原子数目等于或大于 3 个的多聚基团中，基本结构是以 B—O 交替排列的六元环. 除了平面三角形 BO_3 和四面体形 BO_4 两种最基本的结构基团外，还常出现双三角形 (B_2O_5)、双四面体形 [$B_2O(OH)_6$]、平面六元环 (B_3O_6)、非平面六元环 (B_3O_7)，(B_3O_8)，(B_3O_9)，双六元环 [$B_5O_6(OH)_6$]，[$B_4O_5(OH)_4$] 等孤立基团. 其余的链状、层状和骨架状基团都是上述基本结构基团的多聚基团.

由于硼酸盐晶体结构的多样性，出现了一些引人注目的性能优良的功能晶体材料，这些晶体材料的共同特点是均存在着硼氧基团，诸如人们最早发现的真空紫外倍频晶体，即五硼酸钾 ($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$) 晶体结构中存在着 B_5O_{10} 基团，这种基团可以看成是由两个平面六元环基团互相垂直，并共用中心的 1 个四配位的硼原子所构成，此种基团所具有的点群对称性为 C_{2v}-$mm2$. B_5O_{10} 基团结构模型如图 4.1 所示.

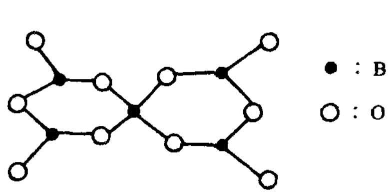


图 4.1　B_5O_{10} 基团结构模型示意图.

新型的紫外倍频晶体

材料，即偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)晶体结构中存在着 B_3O_6 基团，这种基团可以看作是由 3 个 BO_3 最基本的结构基团共用 3 个顶点氧原子缩聚而成，此种基团的点群对称性为 D_{3h}-$\bar{6}2m$ · B_3O_6 基团结构模型如图 4.2 所示.

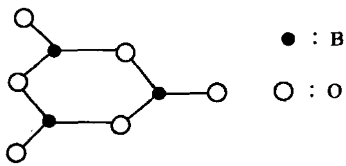


图 4.2 B_3O_6 基团结构模型.

另一种新型的紫外倍频晶体，即三硼酸锂(LiB_3O_5)晶体结构中存在着 B_3O_7 基团，这种基团可以看作是由 2 个 BO_3 和 1 个 BO_4 基团共用 3 个顶点氧原子所构成，或者可以看作是在 B_3O_6 基团中的 1 个三配位的硼原子被 1 个四配位的硼原子所取代而组成. 此种基团所具有的点群对称性为 C_{2v}-$mm2$，B_3O_7 基团结构模型如图 4.3 所示.

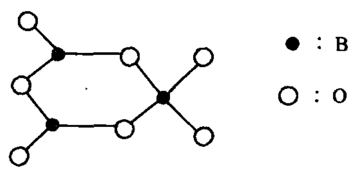


图 4.3 B_3O_7 基团结构模型.

自激活激光晶体材料——四硼酸铝钕[$NdAl_3(BO_3)_4$]晶体和自激活自倍频晶体材料——四硼酸铝钇钕[$Nd_{1-x}Y_xAl_3(BO_3)_4$]晶体以及磁光晶体——硼酸铁($FeBO_3$)晶体结构中均存有 BO_3 最基本结构基团，点群对称性为 D_{3h}-$\bar{6}2m$. 新型压电晶体——四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)晶体结构中存在着 B_4O_9 基团，这种基团可看作是由 2 个 BO_3 和 2 个 BO_4 基团共用顶点氧原子所构成，如图 4.4 所示.

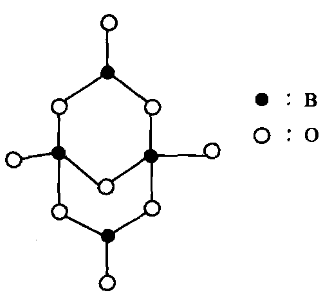


图 4.4 B_4O_9 基团结构模型.

硼酸盐晶体结构中的硼氧基团(阴离子)与阳离子的相互排列的方式，大体有三种情况，一种是硼氧环组成的层状结构，阳离子分布在层与层之间，如 $Ba_3(B_3O_6)_2$，$K_3B_3O_6$ 等晶体. 另一种是硼氧基团组成相互平行的长链，而阳离子分布在链与链之间，如 LaB_3O_6，NdB_3O_6 等晶体. 第三种情况是硼氧六元环组成无限长环链，而阳离子分布在环链的空隙中.

由于硼氧基团相互间联结方式的多样性，导致了这类化合物中的某些晶体的多型性，例如 BaB_2O_4 晶体就有高温相 α-BaB_2O_4 和低温相 β-BaB_2O_4 两种不同的结构型.

硼酸盐晶体结构中的硼氧键有利于紫外光波的透过，而且硼氧化合物的基团结构型丰富多样，因此硼酸盐化合物为研究紫外非线性光学晶体的微观结构与其宏观性能之间的相互联系的规律提供了一个十分有利的物质条件.

§4.1 KB5(五硼酸钾)晶体

五硼酸钾($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$)晶体[1~5]简称 KB5 晶体，属于斜方晶系，点群为 C_{2v}-$mm2$，空间群为 C_{2v}^{17}-$Aba2$，晶体结构中含有氢键，每个$[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$基团通过氢键 O—H—…O 与另外 2 个同样类型的基团以及两个水分子键合. KB5 晶体的分子结构式可写为 $K[B_5O_6(OH_4)] \cdot 2H_2O$，晶体结构中含有 K^+，H_2O，$[B_5O_6 \cdot (OH)_4]^{-1}$三种结构基元. $[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$的中心是 1 个四配位的 BO_4 四面体，这种四面体的 2 个相对棱连接着不在同一平面的 $B_2O_3(OH)_2$ 基团，水分子为配位水. $[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$基团结构沿 z 轴的投影图如图 4.5 所示.

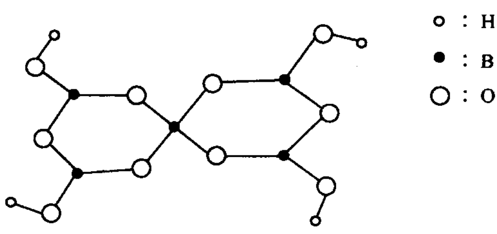


图 4.5 $[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$基团结构沿 z 轴投影图.

在 KB5 晶体结构中，若 4 个 H^+完全属于同一硼氧基团，则基团可表示为$[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$；若 4 个 H^+完全不属于 1 个硼氧基团，则基团可表示为$[B_5O_{10}]^{-5}$，显然，KB5 晶体的硼氧基团的真实状态应处于这 2 个极端状态之间. 根据离子基团理论计算，基团的

微观倍频系数可由下式表示：

$$\chi_{ijk} = s\chi_{ijk}^{(A)} + (1 - s)\chi_{ijk}^{(B)}, \tag{4.1}$$

式中，$\chi_{ijk}^{(A)}$和 $\chi_{ijk}^{(B)}$分别表示$[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$和$[B_5O_{10}]^{-5}$的微观倍频系数，S 表示$[B_5O_6(OH)_4]^{-1}$基团存在的概率，当 S 取 0.6～0.4 时，经计算，得出，此时的 S 可反映出基团的实际状态.

KB5 晶体最大的弱点是，它的倍频系数太小，只有 ADP 晶体的 1/10，KB5 与同属于硼氧化合物型的非线性光学材料——β-BaB_2O_4 晶体相比，它的倍频系数仅为 β-BaB_2O_4 晶体倍频系数的 1/40. 分析 KB5 晶体倍频系数很小的起因，除去 KB5 含有四配位硼氧基团结构而不利于晶体产生倍频效应外，还由于基团的空间排列方式不利，KB5 晶体的对称要素含有对称面，各个$[B_5O_6 \cdot (OH)_4]^{-1}$基团在 x 方向的排列相反，致使数值最大的微观倍频系数分量(χ_{123})相互抵消.

KB5 晶体最显著的优点是，它的透光特性深入到真空紫外波段，它是目前倍频波长最短的晶体，与染料激光器一起使用，可作为可调谐的紫外激光光源，这是常用的非线性光学晶体(如碘酸盐、磷酸盐晶体等)所不具有的特点，混频可以得到 200nm 波长以下的真空紫外光，可用于原子、分子探测、光谱分析、同位素分析和光化学等研究领域.

自 20 世纪 70 年代中期，人们对 KB5 晶体生长及其非线性光学效应就开始了研究，Dewey 和 Harry 等用 He-Ne 激光器泵浦一个带放大器的染料激光器和两块 KB5 晶体，获得了从 2171～3150Å 范围内的可调谐紫外二次谐波辐射. Atanesyan 等用脉冲锁模 Nd：YAG 激光器所发出的激光，通过 KB5 晶体后，获得了 2660Å 的四次谐波，然后再和基频光和频获得了 2128Å 的五次谐波. Kato 用 Nd：YAG 激光泵浦的近红外染料激光器的输出通过 KB5 晶体混频，得到紫外可调谐光源，在波段 1966Å 处的平均输出功率为 2mW. 过去在较长的时间内，国内外不少科学工作者对 KB5 晶体中产生的真空紫外激光发生了极大的兴趣，因而，曾多方面的对这种晶体进行了研究.

4.1.1 KB5 晶体生长[6,7]

KB5 晶体一般多采用水溶液降温法生长，其结晶原料是用高纯的 B_2O_3 和 K_2CO_3 在水中进行化学反应，其反应式如下：

$$5B_2O_3 + K_2CO_3 + 4H_2O \rightarrow 2KB_5O_8 \cdot 4H_2O + CO_2\uparrow,$$

合成温度为 60～70℃，溶液的 pH 值为 5～6. 或者用硼酸（H_3BO_3）与氢氧化钾（KOH）在适量的水中进行反应便获得

$$H_3BO_3 + KOH \xrightarrow{H_2O} KB_5O_8 \cdot 4H_2O.$$

KB5 晶体的生长条件如下：

（1）晶体生长溶液的饱和点的起始温度为 50～60℃.

（2）生长溶液的 pH 值为 7～8.

（3）选择优质完整的单晶作籽晶.

（4）晶体生长速率一般在 0.3mm/d 左右.

（5）晶体的转速为 30r/min 左右.

（6）育晶器的控温精度在 0.005℃左右.

KB5 晶体的生长外形，如图 4.6 所示.

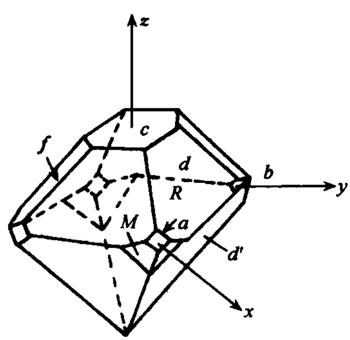


图 4.6 KB5 晶体的生长外形.

生长 KB5 晶体过程中存在的问题是极易出现孪晶，这就给生长优质大尺寸 KB5 晶体带来了极大困难. 在培养 KB5 晶体过程中经常出现的孪晶，基本上属于接触反映孪晶，最常见的孪晶形态大致属于下述三种类型：

（1）简单接触孪晶，这类孪晶是由 2 个单体组合而成.

（2）反复三孪晶，这类孪晶是由 3 个单体组合而成.

（3）复合孪晶，这类孪晶是由 3 个以上单体组合而成.

KB5 晶体的[$00\bar{1}$]，[$01\bar{1}$]方向是极易生成孪晶的结构方位，生长环境条件的变化是孪晶产生的外界因素. 因此在生长 KB5 单晶时，抑制晶体孪生方位的出现是消除产生孪晶的关键，寻求达到

抑制孪生生长的外部条件是抑制孪生的途径，诸如籽晶的完整性、形状及籽晶固定方式、溶液状态和溶液过饱和度大小的精密控制等都是重要的外部条件.

4.1.2 KB5 晶体的主要性质[8~14]

光性：正光性双轴晶：$2V_z=126°20'$（$\lambda=546.1$nm）.

透光波段：0.165～1.4μm.

密度（8/cm³）：1.74.

硬度：3 Mohs.

折射率色散公式（λ/μm）如下：

$$n_x^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{0.848117\lambda^2 - 0.0074477},$$

$$n_y^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{0.972682\lambda^2 - 0.0087757},$$

$$n_z^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{1.008157\lambda^2 - 0.009405}.$$

折射率的标准值如下表所列：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.266	1.5317	1.4759	1.4637
0.532	1.4889	1.4359	1.4233
0.7	1.4834	1.4309	1.4182
1.064	1.4793	1.4270	1.4143

注：晶体物理轴 x,y,z 相应于晶体学轴 a,b,c.

非线性光学系数为

$|d_{31}| = 4.56 \times 10^{-14}$m/V，$|d_{32}| = 0.33 \times 10^{-14}$m/V.

有效非线性光学系数为

xy 平面：$d_{eeo}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi$,

yz 平面：$d_{ooe}=d_{31}\sin\theta$,

xz 平面：$\theta<V_z$：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{32}\sin\theta$,

xz 平面：$\theta>V_z$：$d_{ooe}=d_{32}\sin\theta$,

θ 为由 z 轴算起的极矩角，φ 为由 x 轴算起的方位角，V_z 为在 xz

平面上光轴与 z 轴间的夹角.

表面损伤阈值如下表所列：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	f/Hz	$I/(\times 10^9 W \cdot cm^{-2})$
0.45	7	15	>1
0.91	30	—	>0.5

线性吸收系数如下表所列：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.165	5.12
0.2661	0.06
0.5321	0.02
0.6943	0.03
1.064	0.06

激光损伤阈值：1.0－2.0GW/cm²(λ=450nm，τ_p=4ns)，

能量转换效率：η=85%　(λ 为 2173Å).

4.1.3 KB5 晶体的主要用途

KB5 晶体主要用于紫外激光倍频和混频等方面，由于这种晶体的倍频系数太小，而且有潮解现象，因此目前在应用方面多为 BBO，LBO 等晶体所取代.

§4.2 BBO(偏硼酸钡)晶体

偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)晶体[15,16](简称 BBO 晶体)是中国科学院福建物质结构研究所首次发现和研制的新型紫外倍频晶体. 该所自 20 世纪 70 年代中期就开始了对晶体的非线性光学效应的微观机制理论的研究，经过多年的研究，在理论上正确地阐明了晶体的微观结构因素与晶体宏观非线性效应之间的相互关系，从而提出了对探索新型非线性光学晶体的结构判据，这对促进对新型晶体材料的研究起到了积极的推动和启迪作用. 20 世纪 70 年代末期，该所从晶体结构与性能的关系出发，全面而系统地开展了对硼酸盐非线性光学晶体探索性研究，并有重点地研究了 β-BaB_2O_4 晶

体，其中包括结构选型、材料合成与粉晶倍频效应测定、相变动力学与相图分析、晶体结构测定、单晶生长、晶体的线性与非线性光学性能测定等方面的综合性研究，最后，通过对 β-BaB_2O_4 晶体测试结果的综合分析与比较，确认 BBO 晶体是一种具有很高应用价值的紫外非线性光学材料，这是我国在探索与研究新型非线性光学晶体材料工作上的重大成就．到 20 世纪 80 年代以后，BBO 晶体远销欧、美、日等国家和地区，对发展当代非线性光学及其材料科学起到了重要作用，在国际上产生了很大的影响．

4.2.1 BBO 晶体结构[17]

BaB_2O_4 的熔点为 1095±5℃，相变温度为 920±10℃，高温相偏硼酸钡（α-BaB_2O_4）晶体具有对称中心，点群为 D_{3d}-$\bar{3}m$，空间群为 D_{3d}^6-$R\bar{3}C$，晶胞参数为 $a=b=7.235$ Å，$c=39.192$ Å；无倍频效应，低温相偏硼酸钡（β-BaB_2O_4）晶体不具有对称中心，点群为 C_{3v}-$3m$，空间群为 C_{3v}^6-$R3C$．取六方坐标系时，晶胞参数为 $a=b=12.532$ Å，$c=12.717$ Å，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，$z=6$．该晶体是一种由 Ba^{2+} 与（$B_3O_6^{3-}$）环交错组成的层状阶梯式结构的离子晶体．β-BaB_2O_4 晶体结构在 ab 平面上的投影图如图 4.7 所示．

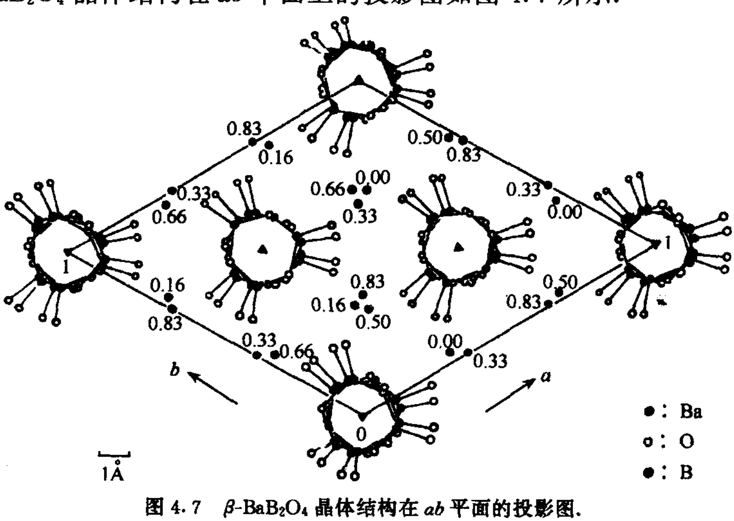


图 4.7 β-BaB_2O_4 晶体结构在 ab 平面的投影图．

从图 4.7 中可以看出，整个晶胞有三簇穿过三次对称轴的硼氧带，三次对称轴通过硼氧环的中心，并且基本上和环平面垂直. 从 c 方向的投影看，晶胞中有四种结晶方位不同的硼氧环，BBO 中非环的硼氧距离(B—O)短于环内的 B—O 距离. 按照非环硼氧键和环内硼氧键键长的差别，可把这四种环分成两组，其中一组的非环 B—O 距离明显比环内 B—O 距离要短. 每个硼氧环簇都是由这两组环相间堆积而成的. 簇中环与环的平均距离大约为 3.18Å.

在钡原子位置处，每 3 个钡原子按 C_3^1 或 C_3^2 螺旋轴以 1/3 的晶胞长度(约 4.239Å)顺时针或逆时针进行对称操作. 两套 Ba 原子的最近邻氧配位都是 7，Ba 的配位情况如图 4.8 所示.

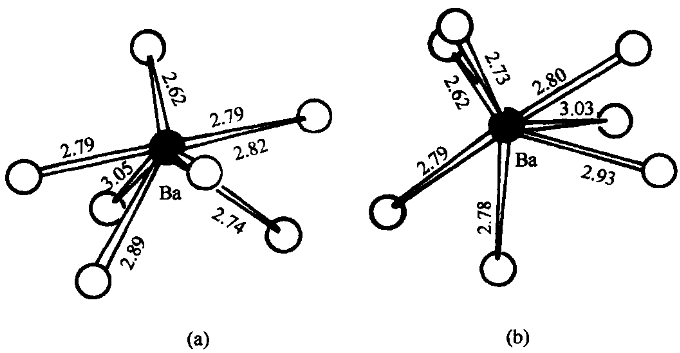


图 4.8　两套 Ba 原子的氧配位分布.

每个钡原子与配位的氧原子之间的距离互不相等. 此所形成的配位体也无任何的对称要素存在，Ba 原子与其周围氧原子这种不对称分布，改变了硼氧环的电子云密度，这是造成晶体具有相当大的倍频效应的主要根源之一.

4.2.2　BBO 晶体生长

1. *高温溶液法*[18,19]　由于 BaB_2O_4 存在高温相和低温相，即 α 相与 β 相，相转变温度为 925℃，因此，生长 β-BaB_2O_4 晶体一般多采用高温溶液法生长或高温溶液提拉法. 在采用高温溶液法生长晶体过程中，溶剂的选择对晶体生长具有极其重要的影响，它直

接影响到晶体生长形态、质量和生长速率等. 对生长 β-BaB_2O_4 晶体而言,可选择多种碱金属氧化物作为生长晶体的溶剂,这关系到溶质(结晶物质)与溶剂间的相关系.

(1) BBO 晶体生长的相关系[20~23],现列举有关的几种相图来说明 BBO 晶体与所选择溶剂之间的相关系.

(i) BaB_2O_4-Na_2O 赝二元体系相图见图 4.9.

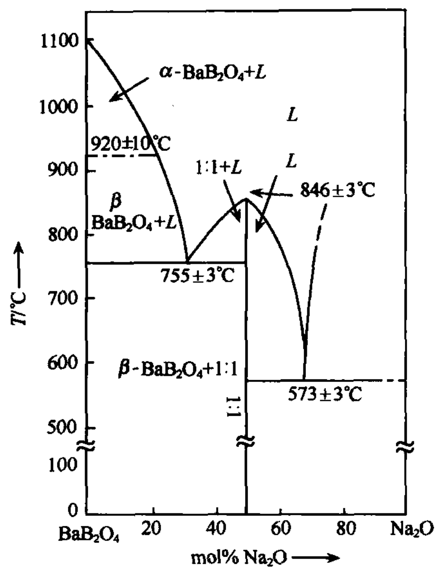


图 4.9 BaB_2O_4-Na_2O 赝二元体系相图.

从图 4.9 中可看到,BaB_2O_4-Na_2O 体系中出现了一个新相 $BaB_2O_4 \cdot Na_2O$,该化合物在 846±3℃同成分熔化,并与 BaB_2O_4 和 Na_2O 分别形成共晶体系. 从图 4.9 中还可看出生长 β-BaB_2O_4 晶体的温度范围与溶液中所含有溶剂 Na_2O 的 mol%比.

(ii) BaB_2O_4-$Na_2B_2O_4$ 赝二元体系相图,如图4.10 所示.

从图 4.10 中可看出,BaB_2O_4-$Na_2B_2O_4$ 赝二元体系相图属于简单的共晶体系,共晶温度为 826±3℃,共晶点组分约为 50mol% $Na_2B_2O_4$. 同时,在此相图中还标明了 β-BBO 晶体生长组成及其温度范围.

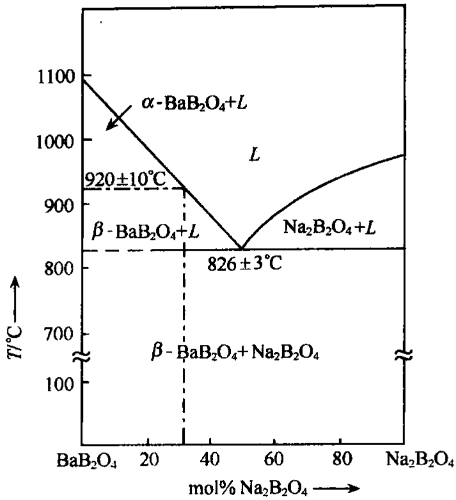


图 4.10 BaB_2O_4-$Na_2B_2O_4$ 赝二元体系相图.

(iii) BaB_2O_4-$K_2B_2O_4$ 赝二元体系相图如图 4.11 所示,图中标

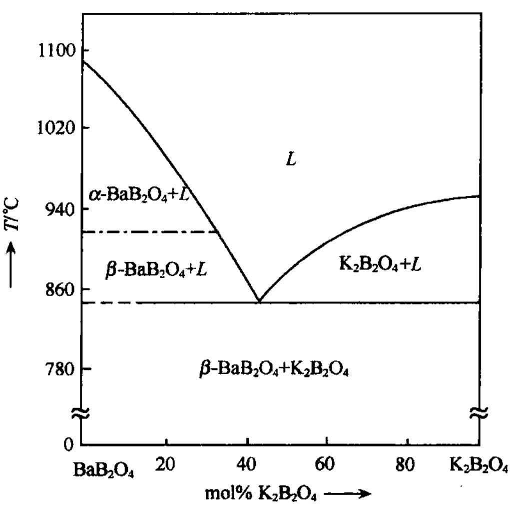


图 4.11 BaB_2O_4-$K_2B_2O_4$ 赝二元体系相图.

明了 β-BBO 晶体的生长区域.

(2) 高温溶液的溶解度曲线与第二溶解度曲线的测定[24],现以 BaB_2O_4-$BaB_2O_4 \cdot Na_2O$ 溶液体系为例来进行讨论.

为了确定晶体生长的溶液组分,使该组分的溶液的溶解度温度低于相变温度.采用强光照射聚光观察法,测定 BaB_2O_4 在 BaB_2O_4-Na_2O 溶液中的溶解度曲线及其第二溶解度曲线,从中可以计算出不同组分的溶液自发结晶所需要的过饱和度,以及按照溶解度曲线的不同斜率来合理地安排晶体生长过程中的降温速率.

不同组分配比的结晶原料,经称量混合均匀后,放入铂坩埚内,并置于晶体生长炉内适当位置,在高于预期的溶解度温度下,充分熔融,然后快速降温至预计的溶解度以上大约 10℃,恒温半小时,采用聚光观察,确证溶液表面尚未结晶后,开始以 5℃/h 速率降温,其间每隔 10min 聚光观察溶液液面或液面同坩埚交界处反射光的变化,当液面出现小亮点结晶时的温度,即自发结晶温度(T_c),小亮点结晶随后慢慢长大,说明晶体开始生长,这时立即以 5℃/h 速率升温,并每隔 10min 聚光观察一次,随着炉温的升高,已长大的多晶片便逐渐熔小,直至最后一小晶体消失,此时的温度定为溶解度温度(T_l).溶液的过饱和温度 $\Delta T = T_l - T_c$.

采用强光照射聚光观察法测定的 BaB_2O_4-$BaB_2O_4 \cdot Na_2O$ 溶液体系的溶解度曲线与其第二溶解度曲线,这两条曲线如图 4.12 所示.

(3) BBO 晶体生长实验[24,25,26],结晶原料的配制可采用两种方法:(i) 用各种组分氧化物或卤化物直接混合均匀,称一步配料法;(ii)首先以固相反应的方法合成出 BBO 原料,然后再加入适量的溶剂组分,并混合均匀,称为二步配料法.

晶体生长炉是竖式管状马弗炉,镍铬丝为发热体,升温时,炉子的最大功率为 1500W,炉温控制采用 DWT-702 控温仪,并连续自动降温,晶体生长设备原理图见图 3.16.

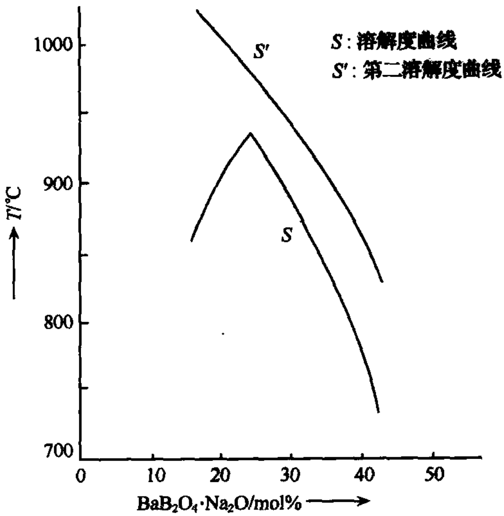


图 4.12　BaB_2O_4 在 $BaB_2O_4 \cdot Na_2O$ 溶液中的溶解度曲线 S 与其第二溶解度曲线 S'.

晶体生长实验程序：按预定配比的各组分经称量后，研磨混合均匀，分几次熔融加料，装入铂金坩埚中，盛满熔融后的结晶原料的铂金坩埚，置于生长炉内，在高于溶解度曲线温度大约 50～100℃的温度下恒温几十小时，使原料充分熔融均匀，利用籽晶是溶还是长的方法，经过几次尝试便可精确地测定出溶液的饱和点温度. 在饱和点温度以上 10～20℃时下籽晶，使籽晶微溶，然后降至晶体生长起始温度，恒温一昼夜，开始自动缓慢降温，生长周期过程中，籽晶以适当转速作正-停-反双向转动，待晶体生长结束时，提起晶体，并随着生长炉以 50℃/h 左右的速度降至室温，取出晶体.

生长的 β-BaB_2O_4 晶体经常存在三种类型的宏观缺陷：一种是中心包裹体缺陷，这种缺陷主要是籽晶本身的缺陷延伸. 另一种缺陷是细小白点，光谱分析表明，细小白点是一种母液包藏造成的，

晶体中细小白点的产生与固液界面的温度梯度、晶体的提拉速度以及晶体取向有明显的关系. 第三种缺陷是采用 a 或 b 轴向籽晶时,生长出来的晶体易于开裂,开裂面经常是 BBO 晶体的解理面 {001},但采用 c 轴方向籽晶生长时,晶体则不会开裂,这可能是由于采用非 c 轴方向籽晶来生长时,其经向热应力分布为各向异性的缘故. 高温溶液法生长 BBO 晶体的工艺性较强,晶体生长是在各种工艺参数(诸如助溶剂的选择、籽晶取向、温场控制、转速等)相互影响的条件下进行的,即使在确定了溶剂和籽晶取向等工艺条件后,晶体生长过程的控制仍然比较复杂. 实验证明,利用高温溶液法进行晶体生长是一个全面的控制过程,仅靠对某一个或几个工艺参数进行调整往往是不够的. 晶体生长过程又是一个动态过程,需在生长过程中不断地调整各种工艺参数,使之达到最佳的生长条件,这样才能更快更好地生长出所需要的晶体.

2. *熔体提拉法* 1990 年,Itoh 等首次报道了用提拉法直接从 BaB_2O_4 熔体中生长出直径为 7mm、长为 18mm 的 β-BaB_2O_4 单晶. Kouta 等也用该方法生长出了直径为 15mm. 长 40mm 的大尺寸 β-BaB_2O_4 单晶.

β-BaB_2O_4 晶体从纯熔体中生长,其生长速度比采用高温溶液法生长时的速率要高几十倍到上百倍,这在晶体生长技术上可算是一个很大的突破.

熔体提拉法生长晶体的一般原理图如图 4.13 所示.

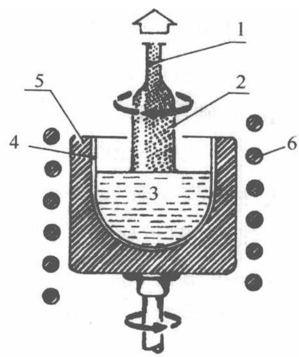


图 4.13 熔体提拉法晶体生长一般原理图

1. 籽晶;2. 单晶;3. 熔体;4. 铂金(或石英)坩埚;5. 石墨加热器;6. 射频加热线圈.

β-BaB_2O_4 晶体在相变温度以上进行生长,如同从重水溶液中生长四方相 DKDP 晶体一样,属于一种亚稳相生长,在一定的过冷的熔体中,才有可能产生亚

稳相生长，而熔体造成过冷的原因，与熔体的结构与性质有关. 日本学者认为，从纯熔体中生长 β-BaB_2O_4 晶体的关键在于结晶原料的制备. 只有采用某些方法制备的结晶原料，才能生长出 β-BaB_2O_4 晶体. 他们认为所制备的结晶原料保持了 β-BaB_2O_4 的结构. 在一定条件下，β-BaB_2O_4 晶体生长溶液保持了 β 相的结构. Ogawa 等用分子动力学方法研究了刚刚熔化后的 BaB_2O_4 液体的结构. 发现在 β 相晶体刚熔化后的液体中保持了 β 相晶体中所观察到的$(30\bar{3}0)$周期性的基本结构特点，而对 α 相晶体熔化的液体，这种周期性没有发现. α 相与 β 相液体结构的差别可能影响到晶体生长过程中的原子动力学状态.

从相变的理论角度来看，类似的基团结构相变时的位能较低，因此相变也较容易，而 β-BaB_2O_4 晶体提拉法生长正是这种相变的结果.

4.2.3 BBO 晶体的主要性质[27~35]

1. 晶体的物化性质

熔点：1095±5℃.

相变温度：925±5℃.

光学均匀性：$\Delta n \approx 10^{-6}/cm$.

Mohs 硬度：4.

密度：$3.85g/cm^3$.

线性吸收系数(α)：$\alpha < 0.1\%/cm(\lambda = 1.064\mu m)$.

比热：$1.91J/(cm^3) \cdot K$.

吸湿灵敏度：低；

热膨胀系数：$\perp C(11)$　$4 \times 10^{-6}K$，

　　　　　　$\parallel C(33)$　$36 \times 10^{-6}/K$.

热导系数：$\perp C(11)$　$0.08W/(m \cdot K^{-1})$，

　　　　　$\parallel C(33)$　$0.8W/m \cdot (K^{-1})$.

热光系数：$dn_o/dT = 9.3 \times 6/℃$

　　　　　$dn_e/dT = 16.6 \times 10^{-6}/℃$.

2. 线性光学性质

光性：负光性单轴晶：$n_o > n_e$.

透光波段：0.189～3.5μm （高透光波段：0.19～2.6μm）.

相对介电常：

$E_{11}^T/E_o = 6.7$；$E_{33}^T/E_o = 8.1$，$\tan\delta < 0.001$.

折射率①：

$$n_i = \sqrt{\left(\frac{\sin\theta + \cos A\sin\theta_{\min}}{\sin A}\right)^2 + \sin^2\theta_{\min}}$$

其中，

$$\theta = \delta - \frac{1}{2}(\delta_{\min} - A),$$

$$\theta_{\min} = \frac{1}{2}(\delta_{\min} + A).$$

折射率色散公式（$\lambda/\mu m$）

$$n_o^2 = 2.7405 + \frac{0.0184}{\lambda^2 - 0.0179} - 0.0155\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 2.3730 + \frac{0.0128}{\lambda^2 - 0.0156} - 0.0044\lambda^2.$$

折射率的标准值如下表所列：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
0.213	1.8465	1.6742
0.266	1.7571	1.6139
0.355	1.7055	1.5775
0.532	1.6750	1.5555
1.064	1.6551	1.5426

折射率随温度[T/K]的变化（λ：0.4～1.0μm）关系如下：

① 可见光和不可见光折射率的测量，可采用不同方法进行测量. 可见光折射率的测量可采用 V 棱镜最小偏向角法（见第三章附注）. 不可见光折射率的测量，可采用最小偏向角和固定入射角相结合的方法. 在这种方法中，只要测出棱镜顶角 A，最小偏向角 $\delta_{\min}$和不可见光的偏角 δ3 个角度，便可利用该式求出不可见光的折射率.

$$\frac{\partial n_o}{\partial T} = -1.66 \times 10^{-5} K^{-1},$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial T} = -9.3 \times 10^{-6} (K)^{-1}.$$

3. **晶体的非线性光学性质** 可发生相位匹配的二次谐波波段为 0.205～1.50μm.

不同非线性光学过程的相位匹配角(θ_m)

$\lambda/\mu m$ $\omega_1+\omega_2\to\omega_3$			相位匹配角(θ_m)	激光系统
1.0642	1.0642	0.5321	$\theta_{ooe}=22.8°, \varphi=0$	Nd:YAG
			$\theta_{eoe}=32.9°, \varphi=0$	
1.0642	0.5321	0.355	$\theta_{ooe}=31.3°, \varphi=0$	Nd:YAG
			$\theta_{eoe}=38.8°, \varphi=30$	
0.532	0.532	0.266	$\theta_{ooe}=47.5°, \varphi=0$	Nd:YAG
			$\theta_{eoe}=81.0°, \varphi=0$	
1.064	0.355	0.266	$\theta_{ooe}=40.2°, \varphi=0$	Nd:YAG
			$\theta_{eoe}=46.6°, \varphi=0$	
1.064	0.266	0.213	$\theta_{ooe}=51.1°, \varphi=0$	Nd:YAG
			$\theta_{eoe}=57.2°, \varphi=0$	
0.532	0.355	0.213	$\theta_{ooe}=69.3°, \varphi=0$	Nd:YAG
0.694	0.694	0.347	$\theta_{ooe}=33.9°, \varphi=0$	Cr:Al_2O_3
0.510,0.578	0.510,0.578	0.255,0.289	$\theta_{ooe}=50°\sim42°, \varphi=0$	Cu
0.488,0.514	0.488,0.514	0.244,0.257	$\theta_{ooe}=55°\sim50°, \varphi=0$	Ar^+
0.670～1.070	0.670～1.070	0.355～0.535	$\theta_{ooe}=35°\sim23°, \varphi=0$	Ti 宝石
0.529～0.455	0.529～0.455	0.264～0.227	$\theta_{ooe}=50°\sim65°, \varphi=0$	紫翠玉
0.525～0.580	0.525～0.580	0.213～0.290	$\theta_{ooe}=73°\sim41°, \varphi=0$	染料

非线性光学系数①:

$d_{11}=5.8\times d_{36}$(KDP),

$d_{31}=0.05\times d_{11}, d_{22}<0.05\times d_{11}$.

有效非线性光学系数:

$d_{ooe}=d_{31}\sin\theta-d_{11}\cos\theta\cos3\varphi$,

① 目前测定晶体的非线性光学系数,最通常的方法有两种,即相位匹配法和 Maker 条纹法.

$d_{eoe}=d_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi$.

激光损伤阈值如下：$\lambda=1065$nm：5GW/cm^2(10ns)．10GW/cm^2(1.3ns)；$\lambda=532$nm：1GW/cm^2(10ns)；7GW/cm^2(250PS)．

电光系数：$\gamma_{11}=2.7$pm/V，γ_{22}，$\gamma_{31}<0.1\gamma_{11}$.

半波电压：$V_\pi=48$kV($\lambda=1.064\mu$m)．

4.2.4 BBO 晶体的主要用途[49]

(1) BBO 晶体广泛应用于 Nd：YAG 和 Nd：YLF 激光的二次谐波发生(SHG)、三次(THG)、四次(FHG)谐波发生，还是能用于五次谐波发生(5HG)的优异晶体材料；

(2) BBO 晶体在可调谐染料激光频率转换中应用很广，可用于染料激光的倍频．三倍频和和频；

(3) BBO 晶体可用于超短脉冲的 SHG 和 THG；

(4) BBO 晶体可用于可调谐钛宝石和金绿宝石激光的 SHG，THG 和 4HG；

(5) BBO 晶体对铜蒸气和氩离子激光的 SHG 有重要应用．

(6) BBO 晶体可用于参量振荡(OPO)和参量放大(OPA)等．

BBO 晶体在非线性光学领域应用中的主要优点如下：

(1) 具有宽的相位匹配区间，从 409.6～3500nm．

(2) 宽的透光范围，从 190～3500nm．

(3) 大的倍频系数，约为 KDP 晶体的 6 倍．

(4) 高的激光损伤阈值，约为 10GW/cm^2(100ps 宽度，1064nm)．

(5) 高的光学均匀性，$\delta n=10^{-6}$/cm．

(6) 宽的温度带宽，大约为 55℃．

(7) 较易于获得高光学质量的大尺寸晶体．

§4.3 LBO(三硼酸锂)晶体[36,37]

三硼酸锂(LiB_3O_5)晶体(简称 LBO 晶体)是中国科学院福建

物质结构研究所在对硼酸盐系列化合物的研究和筛选中发现的又一新型紫外倍频晶体.

该所陈创天等从晶体的非线性光学效应离子基团理论出发，使用分子轨道近似计算方法，对各种基本的孤立硼氧基团微观倍频系数进行了系统的计算，并具体地分析了 KB5，β-BaB_2O_4 等晶体的基团结构和非线性光学性能之间的关系，总结出硼氧基团结构和基团微观倍频系数间相互关系的规律性，并提出在硼氧化合物中寻找新型非线性光学晶体的结构判据，这些判据如下：(1)具有三配位结构的平面基团(B_3O_6)有利于产生大的倍频系数；(2)通过基团中硼(B)原子的三配位结构和四配位结构的适当安排，可以控制基团倍频系数的类型，从而可改进晶体的非线性光学性能. 在 B_3O_6 基团中引入一个硼氧四面体，以形成 B_3O_7 基团，将会大大地增加晶体倍频系数的 z 向分量；(3)只要基团的空间排布适当，上述基团的基本结构基元为多聚硼氧基团，也可以产生大的倍频效应.

他们在硼氧化物中探索新型非线性光学晶体材料时，首先用固相反应法合成各种粉末样品，并利用粉末倍频效应测试方法来确定这些硼氧化合物有无倍频效应；用光声光谱仪定性地鉴别样品的紫外光透过能力；发现了三硼酸锂(LiB_3O_5)具有良好的倍频效应和具有优良的紫外光透过能力. 随后，对 $Li_2O\cdot 3B_2O_3$-$Li_2O\cdot 4B_2O_3$ 体系的相平衡关系进行了研究，据此确定了 LiB_3O_5 单晶的生长条件，采用高温溶液法，首次生长出大块透明的 LiB_3O_5 晶体；使用 CAD_4-四圆衍射仪测定了 LiB_3O_5 晶体结构，并进行了其他一系列研究，最后确认了三硼酸锂(LiB_3O_5)晶体为具有应用价值的新型紫外倍频晶体材料.

4.3.1 LBO 晶体结构[38,39]

三硼酸锂(LiB_3O_5)晶体的对称性：点群为 C_{2v}-$mm2$ 空间群为 C_{2v}^9-$Pna2_1$，晶胞参数：$a=8.4473$ Å，$b=7.3788$ Å，$c=5.1395$ Å，$z=4$. 晶胞原子位置在(001)面的投影图如图 4.14 所示.

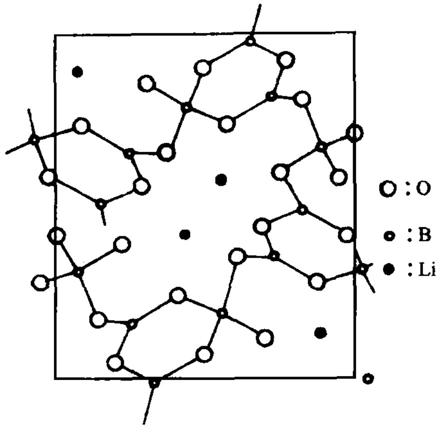


图 4.14 LBO 晶胞在(001)面上的投影图.

分析 LBO 晶体结构,可以看出,晶体结构中存在着(B_3O_7)硼氧阴离子基团,Li 原子分布在基团骨架间隙中,这些(B_3O_7)基团相互联接,沿 c 轴方向形成螺旋结构,每个螺旋结构又通过硼氧桥键相互联接,构成了整个晶体.

LBO 晶体的(B_3O_7)硼氧阴离子基团为三维骨架型硼氧基团,它是由 1 个 BO_4 四面体和 2 个 BO_3 三角形组成的(B_3O_7)硼氧六元环,并具有 4 个环外氧原子,每个环外氧原子都公用两个(B_3O_7)硼氧六元环,并位于其中间,构成了三维骨架. 每个(B_3O_7)硼氧基团中,有 2 个硼原子是三配位(BO_3),而另外 1 个 B 原子是四配位的,由于配位数之不同,其键长和键角便发生了变化,甚至于相同的配位键,如在 BO_3 基团中,O—B—O 键角应等于 120°,但在 LBO 晶体中,较大的键角为 124.9°,而较小的键角为 112.9°,角度差高达 12°,键长也发生了变化. 由于(B_3O_7)硼氧基团所发生的键长与键角的畸变,导致了晶体结构中电子云分布的不对称. 这是 LBO 晶体具有优异的非线性光学性质的内在根源.

4.3.2 Li_2O-B_2O_3 体系相图[40,41,42]

LBO 是 1926 年由 Mazzetti 等首先发现的一种化合物,但认

为它是同成分熔融的化合物. 1955 年,Rollet 等才真正指出它为非同成分熔融化合物. 1958 年,Sastry 发表了 Li_2O-B_2O_3 体系相图,他所发表的 Li_2O-B_2O_3 体系的部分相图如图 4.15 所示.

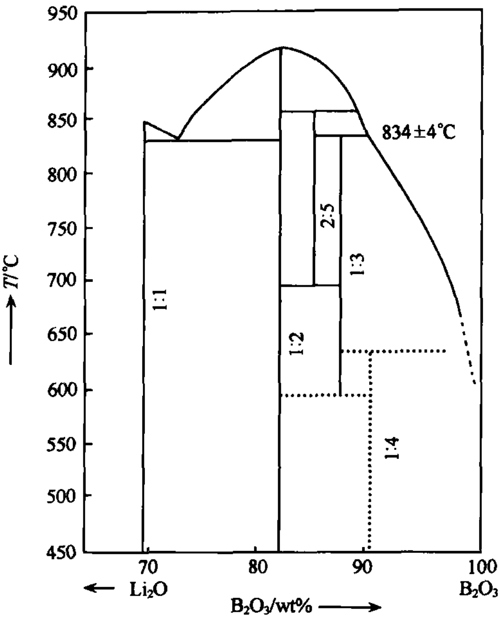


图 4.15 Li_2O-B_2O_3 体系的部分相图.

1∶1:$Li_2O\cdot B_2O_3$; 1∶2:$Li_2O\cdot 2B_2O_3$; 2∶5:$2Li_2O\cdot 5B_2O_3$; 1∶3:$Li_2O\cdot 3B_2O_3$; 1∶4:$Li_2O\cdot 4B_2O_3$.

LBO 是一种包晶化合物,分解温度在 834±4℃,根据这一特性,采用熔体提拉法或下降法等是不太可能从同成分熔体中生长出 LBO 晶体.

4.3.3 LBO 晶体生长[38,39,43]

LBO 晶体一般采用高温溶液法来生长. LBO 晶体原料的合成,在高温下由下述反应进行:

$$Li_2CO_3+6H_3BO_3\rightarrow 2LiB_3O_5+CO_2\uparrow+9H_2O\uparrow,$$

或者

$$Li_2O+3B_2O_3 \rightarrow 2LiB_3O_5,$$

$$2LiOH+3B_2O_3 \rightarrow 2LiB_3O_5+H_2O\uparrow.$$

用上述方法合成出的结晶原料，在 750℃以上为清彻透明的液体.

选择适当过量的 B_2O_3 或其他适量的溶剂，作为晶体生长的溶剂.

按 LBO：B_2O_3＝2：1(mol%)的比例称取适当的 Li_2CO_3 和 H_3BO_3，经充分研磨均匀后，装入铂金坩埚中，在 950℃左右恒温几十小时，使其充分熔融均匀，然后快速降至 833℃左右，待温度稳定后，引入籽晶于溶液液面，并以适当转速转动，恒温生长几天后，再按 0.5～1℃/d 自动程序降温，至晶体生长结束时，将晶体提离液面，再以 20～40℃/h 速率降至室温，最后取出晶体. 晶体生长周期一般为一个月左右. LBO 晶体生长的理想外形如图 4.16 所示.

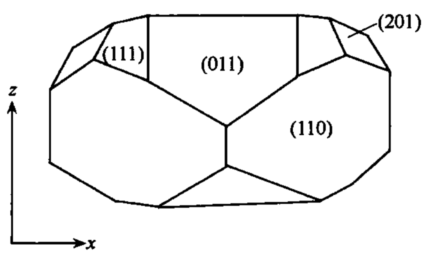


图 4.16 LBO 晶体生长的理想外形.

LBO 晶体有一个显著的特点，即只要单晶是宏观透明的，则晶体内部很少有微细的散射颗粒，因此，所生长出来的 LBO 晶体是一种光学质量高的晶体.

由于 LBO 晶体结构具有 $(B_3O_7)_{n\rightarrow\infty}$ 骨架状结构，它的晶格间隙很小，比 Li^+ 离子大的阳离子很难进入晶格间隙中，因此从高温溶液中生长的 LBO 晶体中不含有细小包裹体和其他微小散射颗粒，从而使它具有优异的光学质量、极高的激光损伤阈值和紫外光透过能力.

4.3.4 LBO 晶体的主要性质[39,44~48]

1. LBO 晶体的物化性质

Mohs 硬度：6～7，吸收系数<0.1%/cm(λ=1.064μm).

密度：2.47g/cm^3，熔点：834℃.

化学稳定性：具有高的化学稳定性的抗潮解性.

2. 线性光学性质

均匀性：晶体中几乎没有微小的散射颗粒，高的光学均匀性，

双折射率为：$\Delta n=10^{-6}\text{cm}^{-1}$.

透光波段：0.16～2.6μm.

光性：负光性双轴晶，$2V_z=109.2°$(λ=532nm).

折射率色散关系公式(λ/μm)

$$n_x^2 = 2.4542 + \frac{0.01125}{\lambda^2 - 0.01135} - 0.01388\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.5390 + \frac{0.01277}{\lambda^2 - 0.01189} - 0.01848\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.5865 + \frac{0.01310}{\lambda^2 - 0.01223} - 0.01861\lambda^2;$$

折射率的标准值列于下表：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.2537	1.6335	1.6582	1.6792
0.3125	1.6097	1.6415	1.6588
0.3650	1.5954	1.6250	1.6407
0.355	1.5973	1.6286	1.6444
0.4358	1.5859	1.6148	1.6297
0.5320	1.5785	1.6065	1.6212
0.6328	1.5742	1.6014	1.6163
1.0642	1.5656	1.5905	1.6055

坐标轴的指定：x,y,z 对应于 b,c,a.

3. 非线性光学性质　LBO 晶体的点群为 C_{2v}-$mm2$，因此有 5 个不为零的非线性光学系数(d_{31}，d_{32}，d_{33}，d_{24}和 d_{15})，由于 Kieiman

对称性的要求，$d_{31}=d_{15}$，$d_{32}=d_{24}$，因此 LBO 晶体的非线性光学系数只有 3 个，具体数值如下：

$$
\begin{aligned}
d_{31} &= \mp (2.51 \pm 0.23) d_{36}(\mathrm{KDP}) \\
&= \mp (1.09 \pm 0.09) \times 10^{-12}\mathrm{m/V}, \\
d_{32} &= \pm (2.69 \pm 0.32) d_{36}(\mathrm{KDP}) \\
&= \pm (1.17 \pm 0.17) \times 10^{-12}\mathrm{m/V}, \\
d_{33} &= \pm (0.15 \pm 0.02) d_{36}(\mathrm{KDP}) \\
&= \pm (6.5 \pm 0.6) \times 10^{-14}\mathrm{m/V}.
\end{aligned}
$$

相位匹配性质：LBO 晶体对 Nd：YAG 激光的 SHG 过程的相位匹配性质见下表所列.

	Ⅰ型相位匹配	Ⅱ型相位匹配
相位匹配角(θ)	10.7°(xy 平面，对 a 轴)	19.7°(yz 平面，对 b 轴)
接收角	$\Delta\phi$=9mrad.cm	$\Delta\theta$=24mrad.cm
	$\Delta\theta$=57mrad.cm	$\Delta\phi$=82mrad.cm
离散角	0.43°	0.22°
温度带宽	9℃.cm	

对于 Nd：YAG 激光的二次谐波发生(SHG)和三次谐波发生(THG)，利用大的接受角和小的离散角的相互作用，可实现Ⅰ型和Ⅱ型相位匹配. LBO 晶体的有效 SHG 系数为 KDP 晶体的 3 倍，晶体沿着 a 轴，在相位匹配温度 T_{pm}=112℃时，可实现非临界相位匹配.

SHG 相位匹配边如下：

相位匹配类型	SHG 相位匹配边	
	理论值	实验值
Ⅰ型，在 xy 平面	554nm	551nm
Ⅱ型，在 yz 平面	>94nm	

当波长短至 160nm 时，LBO 晶体虽然还能够透过紫外光，但由于它的双折射率(Δn)小，从而在室温下，其二次谐波发生(SHG)相位匹配边受到限制.

有效非线性光学系数：

xy 平面：$d_{ooe}=d_{32}\cos\varphi$.

yz 平面：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{31}\cos\theta$.

xz 平面：$\theta<V_z, d_{eoe}=d_{oee}=d_{32}\sin^2\theta+d_{31}\cos^2\theta$.

xz 平面：$\theta>V_z, d_{eeo}=d_{32}\sin^2\theta+d_{31}\cos^2\theta$.

表面损伤阈值如下：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(W \cdot cm^{-2})$
1.064	0.1	2.5×10^{10}
1.064	1.3	1.9×10^{10}

LBO 晶体具有很高的激光损伤阈值，与其他非线性光学晶体的阈值相比情况如下表所述：

晶体	能量密度/$(J \cdot cm^{-2})$	功率密度	比值
KTP	6.0	4.6	1
KDP	10.9	8.4	1.83
BBO	12.9	9.9	2.15
LBO	24.6	18.9	4.10

测试条件：$\lambda=1.053\mu m$，脉宽$=1.3ns$.

倍频转换效率(η)：用锁模 Nd：YAG 激光器可测定 LBO 晶体对 1.064μm 脉冲激光的倍频转换效率，所用样品的通光长度 $L=11mm$，样品的两个通光面都抛光，但无镀膜，在功率密度为 $350MW/cm^2$ 的条件下，所得到的倍频转换效率(η)可高达 60%.

4.3.5 LBO 晶体的主要用途[49]

(1) 可用于医学的和工业的 Nd：YAG、高功率 Nd：YAG 和 Nd：YLF、二极管泵浦的 Nd：YVO_4，Nd：YAG 和 Nd：YLF、钛宝石、金绿宝石和 Cr：LiSAF 激光的 SHG.

(2) 可用于 Nd：YAG 和 Nd：YLF 激光的 THG.

(3) 可用于由准分子激光和 Nd：YAG 谐波泵浦的 OPA 和 OPO 的 THG.

(4) 可用于高功率 Nd：YAP 激光($\lambda=1340nm$)的 SHG 和

THG.

LBO 晶体在非线性光学领域中应用的优点如下：

(1) 宽的透明性范围，从 160～2600nm.

(2) 高的光学均匀性，$\delta n \approx 10^{-6}$/cm.

(3) 相对地大的有效 SHG 系数，约为 KDP 晶体的 3 倍.

(4) 高的损伤阈值(18.9GW/cm^2，1.3ns，$\lambda=1053$nm).

(5) 宽的接收角和小的离散角.

(6) 在宽的波段范围内可实现 Ⅰ 型和 Ⅱ 型非临界相位匹配(NCPM).

(7) 光谱 NCPM 接近 1300nm.

§4.4 CBO(三硼酸铯)晶体[50,51]

三硼酸铯(CsB_3O_5)晶体，简称 CBO 晶体.

1958 年 Krogh-More[52]首次报道了 Cs_2O-B_2O_3 体系中存在着 CsB_3O_5 化合物. 1993 年吴以成[51]等合成并生长出这一新型紫外非线性光学 CsB_3O_5 晶体. CBO 晶体属于斜方晶系，点群为 D_2-222，空间群为 $P2_12_12_1$，晶胞参数为：$a=6.213$ Å，$b=8.521$ Å，$c=9.170$ Å，$z=4$. CBO 晶体结构与 LBO 的结构相似，也可以看成是由于 B_3O_7 硼氧基团为基本结构基元构成的三维骨架，而 Cs^+ 离子分布于此三维骨架间隙中而构成的[53].

4.4.1 CBO 晶体生长[54,55]

CsB_3O_5 是固液同成分熔融化合物，熔点为 837℃，适合采用熔体法生长单晶. 生长 CBO 晶体原料可用固相反应法合成，将分析纯的 Cs_2CO_3 和 H_3BO_3 按 $Cs_2O : B_2O_3 = 1.3$ 称取原料，混合均匀后，在马弗炉中缓慢升温至 700℃左右，使原料烧结，原料合成化学反应为

$$Cs_2CO_3 + 6H_3BO_3 \rightarrow 2CsB_3O_5 + 9H_2O\uparrow + CO_2\uparrow.$$

CBO 晶体既可采用熔体泡生法生长，也可采用熔体提拉法

生长.

泡生法生长 CBO 晶体可在电阻加热炉进行[55]. 电阻炉有两个独立控温的加热区,可以方便地根据需要调节炉膛内的纵向温度梯度.采用铂金坩埚盛料,坩埚外围有一厚度为 5mm 的刚玉套管,以减低坩埚内的温度波动. CsB_3O_5 粉料压块后置于铂金坩埚中,升温至 900℃充分熔融后,再将温度降至 837℃,从顶部引入籽晶生长单晶、籽晶取向为[100]或[001],晶转速度为 10~20r/min. 降温速度为 0.1~0.2℃/d,采用此种方法生长出的 CBO 单晶外形规则,尺寸达到 40mm×25mm×25mm.

熔体提拉法生长 CBO 晶体,液面温度梯度设置为 60℃/cm,提拉速度为 8mm/d,可生长出尺寸ϕ20mm×30mm 的单晶.

在高温状态下,CBO 熔体中 Cs_2O 的挥发速度大于 B_2O_3 的挥发速度,致使熔体组分偏离 CBO 化学配比,影响到晶体品质. 通过实验探索,在配料过程中使 Cs_2O 组分适当过量,并采用合适的温度梯度和适当的降温速度,可以改善单晶的品质.

4.4.2 CBO 晶体的主要性质[56,57]

Mohs 硬度:5.

机械性能:良好.

密度:3.357g/cm^3.

光性:负双轴晶.

光轴:x,y,z 对应于晶体学轴 c,a,b. 结晶轴与光轴一致.

物化性能:潮解较 LBO 晶体严重.

透光范围:167~3000nm.

光损伤阈值:26GW/cm(1053nm,1.0ns).

三个主轴折射率如下表所列:

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.3547	1.5499	1.5849	1.6145
0.5321	1.5328	1.5662	1.5936
1.0642	1.5194	1.5505	1.5781

波长与折射率色散公式如下：

$$n_x^2 = 2.3035 + 0.01378/(\lambda^2 - 0.01498) - 0.00612\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.3704 + 0.01528/(\lambda^2 - 0.01581) - 0.00939\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.4753 + 0.01806/(\lambda^2 - 0.01752) - 0.01654\lambda^2.$$

λ：μm.

CBO 晶体的基本结构基元为 B_2O_7 基团. CBO 晶体可实现 Ⅰ，Ⅱ 两型 1064nm 二倍频和三倍频. 根据 CBO 晶体的点群对称性 D_2-222，可得出它的倍频系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} O & O & O & d_{14} & O & O \\ O & O & O & O & d_{25} & O \\ O & O & O & O & O & d_{36} \end{bmatrix}.$$

根据 Kleinman 对称条件，$d_{14}=d_{25}=d_{36}$，经测定

$$d_{36} = 1.08\text{pm/V}（约为 d_{36}^{\text{KDP}} 的 2.7 倍）.$$

CBO 晶体在主平面内的有效非线性光学系数 d_{eff} 表达式

xy 平面：$d_{eff}=d_{eoe}=d_{oee}=d_{14}\sin 2\varphi$，

yz 平面：$d_{eff}=d_{eeo}=d_{14}\sin 2\theta$，

xz 平面：$d_{eff}=d_{eoe}=d_{oee}=d_{14}\sin 2\theta \qquad (\theta<V_2)$

$d_{eff}=d_{eeo}=d_{14}\sin 2\theta \qquad (\theta>V_2)$，

θ,φ 是相位匹配角，可见，CBO 的有效非线性光学系数是随着 $\sin 2\theta$ 式 $\sin 2\varphi$ 变化的，在相位匹配角为 45°时有最大值约为 $2.7\times d_{36}$(KDP). 对于 Nd：YAG 激光的 3 倍频，CBO 晶体的 Ⅱ 型相位匹配角 42.3°，Ⅰ 类为 52.3°. 有效非线性光学系数计算值分别为 $2.7\times d_{36}$(KDP) 和 $2.6d_{36}$(KDP)，有效非线性光学系数接近最大值.

4.4.3 CBO 晶体的主要用途[55]

CBO 晶体对 Nd：YAG 激光可实现二倍频和三倍频. 采用和频时，可获得 185nm 的深紫外波长的激光输出. CBO 晶体在紫外波段有较高的转换效率，在紫外波段高功率密度激光系统的频率

转换方面有应用前景.

§4.5 CLBO(硼酸铯锂)晶体[56~59]

$CsLiB_6O_{10}$(硼酸铯锂)晶体简称 CLBO 晶体. 1995 年 More 等[57]报道了这一新型紫外非线性光学 CLBO 晶体,将 CBO 与 LBO 按1∶1混合,就成为 $CsLiB_6O_{10}$晶体,将 CBO 与 LBO 按 1∶1 混合,就成为$CsLiB_6O_{10}$晶体 CLBO 为同成分熔融化合物,熔点为 848℃. 熔体的化学计量比成分为 Cs_2O ∶ Li_2O ∶ B_2O_3 = 1∶1∶6. CLBO 晶体属于四(正)方晶系,点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$,空间群为 D_{2d}^{12}-$I\bar{4}2d$,晶胞参数:a=10.494Å,c=8.939Å,z=4. 晶体结构是由 8 配位的 Cs 和 4 配位 Li 原子在硼氧基团网络间隙中构成. 网络的基本结构基元为 $B_3O_7^{5-}$ 阴离子基团,在此种硼氧环中,有两个 B 原子对氧原子为 3 配位,另一个 B 原子对氧原子为 4 配位,在硼氧阴离子骨架中,Li 原子的几何配位如图 4.17 所示.[56,58]

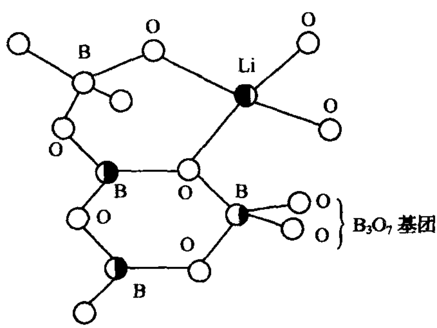


图 4.17 Li 原子在硼氧阴离子骨架中配位几何图形.

Cs 原子体积甚大,处于上、下两层硼氧阴子基团间大的间隙中.

4.5.1 CLBO 晶体生长

在现有的硼酸盐非线性光学晶体中,CLBO 晶体的生长习性

最好，易于生长出大体块晶体. 采用顶部籽晶溶液法，在化学计量比为 Cs_2O : Li_2O : B_2O_3 = 1 : 1 : 6 的熔体中，把籽晶安置在 Pt 棒上，籽晶取向为(100)方向，旋转速度为 15r/min，每 3min 反向一次，降温速率为 0.1℃/d，4d 时间可生长出尺寸为 29mm×20mm×22mm 的 CLBO 单晶体. 顶部籽晶溶液法生长设备如图 4.18 所示[56].

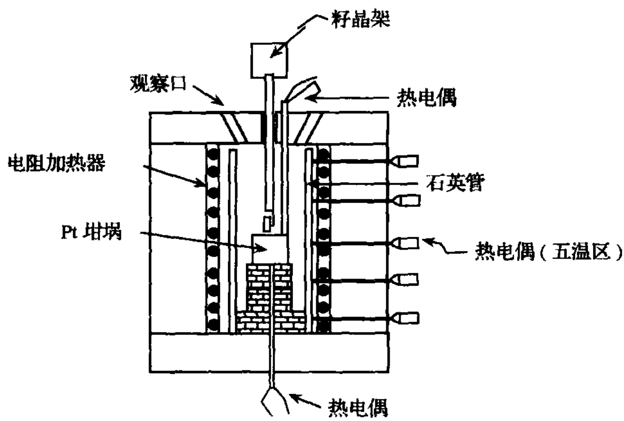


图 4.18 CLBO 晶体顶部籽晶溶液法生长设备(五温区)示意图.

在 Cs_2O : Li_2O : B_2O_3 = 1 : 1 : 5.5 溶液中，加入少量的 B_2O_3 作为自熔剂，以选作为相对低的黏度，计算的溶液的饱和温度为 845℃，在 20d 内，从溶液中可生长出 14mm×11mm×11mm 的体块状单晶体[59].

由于 CLBO 的高温熔体中的 Cs_2O 挥发性强，采用熔体提拉法生长 CLBO 晶体存在着一定的困难.

4.5.2 CLBO 晶体的主要性质[60,50]

Mohs 硬度：4.0.

光性：负单轴晶.

晶体密度：2.47g/cm^3.

透光波段：175～2750nm.

晶体性脆：容易吸水而开裂，但在100℃以上可基本上清除开裂.

紫外区截止波长为180nm.

CLBO晶体折射率色散公式如下：

$$n_o^2 = 2.2104 + \frac{0.01018}{\lambda^2 - 0.01424} - 0.01258\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 2.0588 + \frac{0.00838}{\lambda^2 - 0.01363} - 0.00607\lambda^2,$$

$$0.1914\mu\text{m} < \lambda < 2.09\mu\text{m}.$$

根据CLBO晶体的点群 D_{2d}-$\bar{4}2m$，倍频系数的矩阵形式应为

$$\begin{bmatrix} O & O & O & d_{14} & O & O \\ O & O & O & O & d_{25} & O \\ O & O & O & O & O & d_{36} \end{bmatrix}.$$

根据Kleinman对称条件，CLBO只有一个独立的倍频系数

$$d_{14} = d_{25} = d_{36} = 2.2 \times d_{36}(\text{KDP}),$$

$$d_{36} = 0.95\text{pm/V}(\lambda = 1064\text{nm}).$$

有效非线性光学系数

Ⅰ类相位匹配：$d_{\text{eff}} = d_{36}\sin\theta\sin2\varphi$,

Ⅱ类相位匹配：$d_{\text{eff}} = d_{31}\sin2\theta\cos2\varphi$.

光损伤阈值：24～26GW/cm^2(1064nm，1.1ns).

CLBO晶体在可见光区的双折射率约为0.05，最短倍频波长为239nm.

吸收系数：$\alpha = 0.26$/cm(1064nm)，$\alpha = 0.25$/cm(532nm).

CLBO晶体对Nd∶YAG激光谐波发生的性质同其他NLO晶体的比较列入表4.1中.

表 4.1 CLBO 晶体对 Nd：YAG 激光谐波发生的性质同其他 NLO 晶体的相比较[56]

波长/nm	NLO 晶体	相角匹配角 θ /(°)	d_{eff} /(pm·V^{-1})	$\Delta\theta l$ /mrad	$\Delta\lambda(l)$ /nm (cm)	$\Delta T(l)$ /℃(cm)	离散角 /(°)	损伤阈值/(GW·cm^{-2})
1064+1064 =532	CLBO (Ⅰ型)	41.9	0.95	1.7	5.6	43.1	1.78	26
	KDP (Ⅰ型)	59	0.38	3.4	11.5	19.1	—	～20
	DKDP (Ⅱ型)	53.5	0.4	5.0	5.6	6.7	1.38	—
	BBO (Ⅰ型)	22.8	2.06	0.92	2.1	37.1	3.2	13.5
1064+532 =355	CLBO (Ⅱ型)	48.4	0.94	0.82	0.84	21.3	2.1	—
	KDP (Ⅱ型)	58	0.38	1.06	0.95	—	—	—
532+532 =266	Ⅰ型 CLBO	61.9	0.84	0.49	0.13	8.3	1.83	6.4
	KDP	7.8	0.51	1.7	1.13	1.2	—	∞
	BBO	47.5	1.32	0.27	0.07	4.5	4.8	—
1064+266 =213	Ⅰ型 CLBO	67.4	0.87	0.42	0.16	4.6	1.69	—
	BBO	51.1	1.26	0.19	0.08	3.1	5.34	—

4.5.3 CLBO 晶体的主要用途[61,50,56]

（1）CLBO 晶体适用于 Nd：YAG 激光的二倍频(SHG)、三倍频(THG)、四倍频(4HG)，甚至五倍频(5HG)的频率变换.

（2）CLBO 较易于生长成优质的大尺寸单晶，对核聚变装置

器件有应用前景.

(3) CLBO 晶体有望成为深微米光刻的新光源材料.

CLBO 晶体在应用中,首先要解决因吸潮而开裂的问题.

§4.6 三硼酸铋(BiB_3O_6)晶体,简称 BIBO 晶体[62~71]

BiB_3O_6 是 Levin 和 Mc Daniel 于 1962 在考查 Bi_2O_3-B_2O_3 二元系相图过程中,首先发现的硼酸盐化合物. 1999 年 Becker 等人[62]采用改进的熔体顶部籽晶法生长出光学均匀性优良的 BIBO 大单晶体,随后 Hellwig 等[64~65]系统地研究了 BIBO 晶体的线性与非线性光系性质. 2004 年王正平等人[68]从实验和理论两方面研究了 BIBO 晶体的非共线 SHG (Noncollinear second-harmonic generation)的性质.

研究结果表明,BIBO 晶体具有大的有效非线性光学系数($a_{d_{ff}}$). 高的激光损伤阈值. 光学均匀性优良,不潮解等特性,在非线性光学领域中大有实际应用的前景.

4.6.1 BIBO 晶体结构

1984 年 Frohlich 等[63]测定了 BIBO 晶体结构.

BIBO 晶体的对称性:点群:C_2-2,空间群:C_2^3-C_2.

晶胞参数:$a=7.116$ Å　$b=4.993$ Å　$c=0.508$ Å　$\beta=105.62°$.

BIBO 晶体结构是由 Bi 原子与硼氧基团 BO_4 和 BO_3 交互联结所组成. BO_4 四面体基团与 BO_3 三角形基团之比为 1∶2,每个 BO_4 四面体基团连接 4 个 BO_3 三角形基团,同时组成了二维网络硼氧层. Bi 原子对 O 原子形成了无规则的 6 配位,而处于硼氧层与层之间. 由于 Bi^{3+} 孤对电子的作用,而使其阳离子不在氧配位八面体中心位置.

4.6.2 BIBO 晶体生长

根据 Bi_2O_3-B_2O_3 二元系相图可知，BIBO 化合物的固液同成分点为 726℃，因此 BIBO 单晶可以从化学计量比的熔体中生长，但是这种熔体具有相当高的黏度，此不仅使熔体易于形成晶核，而且限制了单晶生长过程中的质量输运，促使单晶只能慢速生长. Becker 等采用了特殊设计的顶部籽晶法生长设备，籽晶取向为 $[\bar{1}01]$，生长室的温度梯度很小，晶体生长时既不转动，也不提拉，整个降温量为：3～4K. 生长出光学级尺寸为 20mm×20mm×30mm BIBO 单晶体. BIBO 晶体的二次对称轴(z)为极轴，因此，在晶体生长过程中极轴一端生长速度较快. 表现出极性晶体生长的特征.

4.6.3 BIBO 晶体的主要性质

物化性能参数：

密度(g/cm^3)：5.033.

熔点(固液同成分)：726℃.

硬度：5～5.5Mals.

长期稳定，对潮湿不敏感.

热膨胀系数(温度区间 173～573K)[66]如下：

	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{13}
$(10^{-6}K^{-1})$：	−28.1(5)	+53.7(3)	+8.5(5)	−5.5(5)

线性光学性质：

透光波段：286～2500nm.

折射率：

当 $\lambda=539.75$nm 时：$n_x=1.9620$，$n_y=1.7874$，$n_z=1.8190$.

当 $\lambda=1079.5$nm 时：$n_x=1.9316$，$n_y=1.7569$，$n_z=1.7835$.

折射率色散公式如下：

$$n^2(\lambda_i) = A + \frac{B}{(\lambda_i^2 - C)} - D\lambda_i^2.$$

Sellmeir 系数如下：

	A	B	C	D
n_x	3.6545(4)	0.0511(2)	0.0371(3)	0.0226(1)
n_y	3.0740(3)	0.0323(1)	0.0316(3)	0.01337(6)
n_z	3.1685(3)	0.0373(1)	0.0346(3)	0.01750(8)

非线性光学性质如下：

二次谐波发生(SHG)：

当 1064nm→532nm，**I** 型相位匹配(PMI)：

相位匹配角 $\theta=11°$(在 yz 平面上，θ 为匹配方向与 z 轴交角).

非线性光学系数(d_{in})/(pm · V^{-1})：

$d_{12} = d_{14} = 2.3$， $d_{25} = d_{36} = 2.4$， $d_{11} = 2.53$，

$d_{13} = 1.3$， $d_{35} = 0.9$， $d_{26} = 2.8$pm/V.

有效非线性光学系数(d_{eff})：3.0±0.1pm/V.

接收角：2.7mrad · cm，

离散角：26 mrad，

温度接收：2.17℃ · cm，

激光损伤阈值(1064nm，10ns 脉冲)～300MW/cm^2，

非共线 PM 最大 SHG 转换效率：49.2%.

三种硼酸盐晶体的 SHG(λ=946nm)性能比较如下表所列.

晶体	长度 /mm	d_{eff} /(pm · V^{-1})	离散角 /mrad	输出功率 /W	转换效率 /%
BBO	8	2.0	60.3	2.1	47
LBO	10	0.81	11.3	1.52	33
BIBO	10.4	3.3	40.7	2.8	63

4.6.4 BIBO 晶体的主要用途

(1) 中等和高功率 Nd-激光(λ=1064nm)的 SHG 和 THG.

(2) 高功率 Nd-激光在 1343 和 1319nm 处 SHG 和 THG，可获得红色和蓝色激光.

(3) 对于 Nd-激光在 914 和 946nm 处 SHG，可获得超过 2.8W 连续蓝色激光.

(4) 可用于光参量放大(OPA)和光参量振荡(OPO).

(5) 大有希塑成为有使用价值的非共线 PM 二次谐波发生材料.

§4.7 KBBF(氟硼酸铍钾)晶体[72]

氟硼酸铍钾($KBe_2BO_3F_2$)晶体，简称 KBBF 晶体.

KBBF 化合物是 Batsanova 等[73]于 1968 年发现的. KBBF 晶体的基本结构基元为 BO_3 三角形基团和 BeO_3F 四面体基团，BO_3 基团平行排列，基团与基团间共用氧原子以形成无限二维平面网络，层与层之间通过 K 与 F 离子键相连接，因此层与层之间的键合力较弱. 正因为这种层状结构，晶体易于层状生长，晶体长厚甚为困难.

在 KBF_4-BeO-H_3BO_3 溶液体系中，采用自发成核方法，可生长出薄片 KBBF 单晶.

KBBF 晶体的点群为 D_3-32，空间群为 R32，晶胞参数为 $a=b=4.427Å$，$c=18.774Å$，晶体密度：$2.41g/cm^3$.

KBBF 晶体透光范围为 155～3800nm. 折射率色散关系公式如下：

$$n_o^2 = 1 + \frac{1.169725\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0062400} - 0.009904\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 1 + \frac{0.956611\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0061926} - 0.027849\lambda^2.$$

可见光区的双折射率约为 0.07～0.077. 能够实现 1.064μm 激光的直接 6 倍频输出.

由于晶体的点群为 D_3-32，因此共有两个倍频系数 d_{11}和 d_{14}.

d_{14}系数非常小. 采用 Maker 条纹和相位匹配两种方法，所测得的 $d_{11}=2\times d_{36}$(KDP)＝0. 78pm/V. 而理论计算值为 0. 64pm/V，最短倍频波波长输出为 184. 7nm.

有效倍频系数为

$$d_{\mathrm{eff}}^{ooe} = d_{11}\cos\theta\cos 3\varphi,$$

$$d_{\mathrm{eff}}^{eoe} = d_{\mathrm{eff}}^{oee} = d_{11}\cos^2\theta\sin 3\varphi.$$

由于 KBBF 晶体具有强烈地层状生长习性，生长成体块状晶体非常艰难，从而大大限制了它的应用前景.

§4.8 SBBO(硼酸铍锶)晶体系列[72,74,75]

硼酸铍锶($Sr_2Be_2B_2O_7$)晶体系列，简称 SBBO 晶体系列.

KBBF 晶体具有很强的层状生长习性的根源，在于它的 $(Be_2BO_3F_2)n\to\infty$平行网络间是靠静电吸引，而不是通过价键相连接的，为了改进 KBBF 晶体的层状生长习性，同时又能保持 KBBF 晶体结构中有利于产生适中双折射率和较大的非线性光学系数的特点，陈创天等尝试用氧离子取代氟离子，使 BeO_3F 基团变为 BeO_4 基团，从而探索是否可实现两层之间通过桥氧相互连接，以便改进 KBBF 晶体层状生长习性，而每层的结构保持基本不变. 正是在这一学术思想的指导下，通过系统地硼铍化合物的合成研究，相继地发现了 $Sr_2Be_2B_2O_7$ (SBBO)，$Ba_2Be_2B_2O_7$ (TBO)，$BaAl_2B_2O_7$(BABO)，$K_2Al_2B_2O_7$(KABO)等一系列新型紫外非线性光学晶体.

4.8.1 SBBO(硼酸铍锶)晶体[72]

采用顶部籽晶溶剂法，并用 $x\cdot$SBBO＋$(1-x)\cdot SrB_2O_4$＋ΔSrO ($x\approx30\%\sim40\%$，Δ 指少量)溶剂体系，在大约 1100℃的温度下，可生长出没有层状生长习性的 SBBO 测试样品晶体.

SBBO 晶体的主要性质如下：

晶体结构：点群：D_{3h}-$\bar{6}m2$，空间群：D_{3h}^2-$P\bar{6}c2$.

透光波段：165～3780nm.

双折射率(Δn)：0.06.

Mohs 硬度：～6，比 LBO 晶体更硬.

SHG 最短波长：<200nm.

非线性光学系数：$d_{22}\approx1.62$pm/V.

4.8.2 TBO(硼酸铍钡)晶体[76,74]

采用固相反应法来合成 TBO($Ba_2Be_2B_2O_7$)晶体原料，化学反应式为

$$2BaCO_3 + 2H_3BO_3 + 2BeO \longrightarrow Ba_2Be_2B_2O_7 + 3H_2O\uparrow + 2CO_2\uparrow.$$

准确称取分析纯的 $BaBO_3$，H_3BO_3 及化学纯 BeO(BeO 有剧毒且密度小，其粉末非常容易飘散在空气中，对人身体会造成极大危害. 该原料混合过程中一定要在密封的实验条件下进行). 研磨均匀后转移到 Pt 坩埚中，放入马弗炉中，升温到烧结温度 1000℃左右，烧结时升温速度不宜太快，以防止反应产物 H_2O 和 CO_2 挥发太快，把原料冲出坩埚或 H_3BO_3 分解出来的 B_2O_3 来不及与其他物质发生反应而随 CO_2 与 H_2O 挥发，以影响最后合成的 TBO 纯度.

采用熔剂顶部籽晶法生长 TBO 晶体. 以 BaB_2O_4，BaO 和 NaF 作助熔剂，利用 TBO∶BBO∶BaO＝(9～16)∶(30～33)∶(22～26)(mol%)进行晶体生长. 由于 TBO∶BBO∶BaO 体系的熔体黏度比较大，故加入适量的 NaF 作为添加剂，对熔体起到稀释的作用，而降低溶液的黏度.

将生长晶体原料混合均匀后，升温至 1050℃，恒温一段时间，开始晶体生长，降温速率为 1℃/d，能生长出可供基本性能测试的单晶体.

TBO 晶体结构：点群 $D_{3h}-\bar{6}m2$，空间群：$D_{3h}^4-P\bar{6}2c$，晶胞系数：$a=b=8.2917$Å，$c=8.0476$Å. 其基本结构和 SBBO 晶体的相同. 其透光波段为 165～3780nm，物理化学性能稳定，不潮解，硬度适中，易于加工和抛光等. 非线性光学系数 $d_{22}=0.8$pm/V. 激光

转换效率大约 6.4%～5.3%. SHG 最短波长：<200nm.

4.8.3 BABO（硼酸铝钡）晶体[72,77]

将 $Ba_2Be_2B_2O_7$（TBO）晶体结构中的 Be 原子全部置换成 Al 原子，可合成出 $BaAl_2B_2O_7$（BABO）新的化合物. 采用顶部籽晶溶剂法，在(30～40)%BABO+(60～70)%NaF 溶剂体系中，可生长出 BABO 晶体. 单晶结构测定表明，BABO 晶体结构完整性优良. BABO 晶体的点群为 D_3-32，空间群为 D_3^7-R32，晶胞参数为：$a=b=5.001$Å，$c=24.378$Å，$z=3$. 在光谱区的 200nm 处无任何吸收峰，光学均匀性良好，非线性光学系数 $d_{11}\approx 0.75$pm/V. 双折射率(Δn)约为 0.05(1064～532nm). 有进一步研究价值与应用前景.

4.8.4 KABO（硼酸铝钾）晶体[74,75,78,79,80]

硼酸铝钾($K_2Al_2B_2O_7$)晶体，简称 KABO 晶体. 1998 年陈创天等和 Sasaki 等同时报道了 KABO 晶体，该种晶体是一种能用于紫外区的激光倍频晶体，紫外吸收边为 180nm，它是 Nd：YAG 激光实现四倍频、五倍频输出的较理想的晶体材料.

KABO 晶体结构[80]：点群：D_3-32，空间群：D_3^2-$P321$ 晶胞参数：$a=b=8.530$Å，$c=8.409$Å，$z=3$，其结构与 BABO，SBBO 晶体结构十分类似. KABO 晶体基本结构特征是由 K^+ 阳离、$(BO_3)^{3-}$ 三角形和扭曲的 $(AlO_4)^{5-}$ 四面体所构成. 三角形 $(BO_3)^{3-}$ 基团与扭曲的 $(AlO_4)^{5-}$ 四面体基团构成三维的 $Al_2(BO_3)_2O$ 结构骨架，此骨架是由近似平面[BO_3]—[AlO_4]基团由氧原子相联，在相邻两层间的 Al—O—Al 键角为 180°，K^+ 阳离子排列在骨架两层间空隙中[56].

KABO 晶体原料可按下列高温固相化学反应合成

$$K_2CO_3 + Al_2O_3 + B_2O \longrightarrow K_2Al_2B_2O_7 + CO_2\uparrow.$$

合成 KABO 时所用原料：K_2CO_3、Al_2O_3 和 B_2O_3 均为高纯试剂.

由于 KABO 在熔化前分解，该种晶体采用高温溶液法生长为

宜. K_2CO_3-B_2O_3,KF,NaF 等均可作为KABO 晶体生长的助熔剂.实验证明,选用 NaF 体系是 KABO 晶体生长较佳的助熔剂体系.

采用顶部籽晶法生长 KABO 单晶,籽晶的取向为[110],在 KABO-NaF 溶液体系中,可生长出尺寸为 50mm × 20mm × 17mm、重量为 30g 的高光学质量透明完整的单晶体[78].

KABO 晶体的主要性质如下[79]:

透光波段:180～3780nm.

紫外吸收边:180nm.

折射率:$n_0=1.553$;$n_e=1.479$.

双折射率(Δn):$\Delta n \approx 0.074$(油浸法测定的数值).

倍频系数:$d_{11}=0.48$pm/V.

最短 SHG 波长:～225.5nm

光学均匀性良好.

SBBO 系列晶体结构和光学性质如下表所列[72]:

晶体	点群	空间群	透光波段 /nm	双折射率	倍频系数 /(pm·V^{-1})	SHG 最短匹配波长/nm
SBBO	D_{3h}-$\bar{6}2m$	D_{3h}^2-$P\bar{6}c2$	165～3780	≈0.06	$d_{22}=1.62$	<200
TBO	D_{3h}-$\bar{6}2m$	D_{3h}^4-$P\bar{6}2c$	165～3780		$d_{11}\approx 0.8$	<200
BABO	D_3-32	D_3^7-$R32$	≈180～3780	≈0.05	$d_{11}\approx 0.75$	
KABO	D_3-32	D_3^2-$P321$	≈180～3780	≈0.068	$d\approx 0.48$	～225.5

从晶体的光学性质与其生长习性等全面考虑来看,KABO 晶体在 SBBO 系列晶体中,可能是最先成为实用化的晶体.

§4.9 RCOB(三硼酸氧钙稀土)族晶体[81～85]

三硼酸氧钙稀土($ReCa_4O(BO_3)_3$)族晶体,简称 RCOB 晶体. 1992 年 Norrestam 等[81]采用固相反应法,合成了一系列三硼酸氧钙稀土化合物 $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=La,Nd,Sm,Gd,Er 和 Y),随后发现这些化合物不仅空间结构相同(空间群为 Cm),而且均

具有一致熔融的特性. 1997 年 Makoto 等[82]首先采用熔体提拉法生长出了 YCOB($YCa_4O(BO_3)_3$)晶体,并实现了对 Nd∶YAG 激光的二倍频(SHG)和三倍频(THG),随后又报道了 $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re=Y,Gd)作为新型非线性光学晶体的光学特性,从此以后在国际范围内对此种类型的晶体引起了人们的广泛研究兴趣.

4.9.1 YCOB(三硼酸钙氧钇)晶体[56,86]

三硼酸钙氧钇($YCa_4O(BO_3)_3$)晶体,简称 YCOB 晶体. YCOB 为同成分熔融化合物,因此 YCOB 晶体既可采用熔体提拉法生长[87],又可利用坩埚下降法来培育[88],其所用的晶体原料,均需要高纯度. YCOB 晶体的熔点为 1510℃,原料采用高纯 Y_2O_3,$CaCO_3$ 和 B_2O_3 试剂,根据化学计量比称取 Y_2O_3,$CaCO_3$ 和 B_2O_3,其相应化学反应式为

$$Y_2O_3 + 8CaCO_3 + 3B_2O_3 = 2YCa_4O(BO_3)_3 + 8CO_2\uparrow.$$

配料时考虑到 B_2O_3 易于挥发,为了避免熔体偏离理想配比成分,可适当加大点 B_2O_3 比例.

采用熔体提拉法生长 YCOB 晶体时,要考虑到在提拉晶体过程各种因素对晶体生长的影响,诸如籽晶取向、温场的温度梯度、提拉速度、转速和熔体制备过程等对晶体生长影响,其中生长高质量晶体的关键在于准确选取籽晶取向和温场设计. 适宜的籽晶取向应为[010],晶体生长时应有较大的温度梯度. 在这类晶体生长过程中放肩是一既耗时又需要细微从事的重要步骤. 生长晶体时提拉速度、转速与温度梯度等相互适应.

采用坩埚下降法,通过改进原料制备工艺和优化生长条件,同样地可生长出直径为 25mm、长度在 50mm 以上的完整透明 YCOB 单晶体. 基于坩埚下降法在生长大晶体、降低生长成本和实现批量生产方面的潜在优势,无疑地除了提拉法以外,它是另一种生长 YCOB 晶体的有前景的方法.

YCOB 晶体的主要性质如下:

晶体结构：点群：C_s-m；空间群：C_s^3-cm.

晶胞参数：$a=8.046$ Å，$b=15.959$ Å，$c=3.517$ Å.

$\beta^{\circ}=101.14°$，$z=2$.

YCOB 晶体的折射率主轴（x,y,z；物理学轴）与晶体学轴（a，b，c）不完全一致，经测量：b 轴与 y 轴反向，$(a\hat{}z)=23.6°$，$(c\hat{}x)=12.6°$，其中 x,y,z 轴的定义遵循传统的 $n_x<n_y<n_z$ 的原则，测角误差为±1°. YCOB 晶体定向及其原生截面示意图，如图 4.19 所示[89].

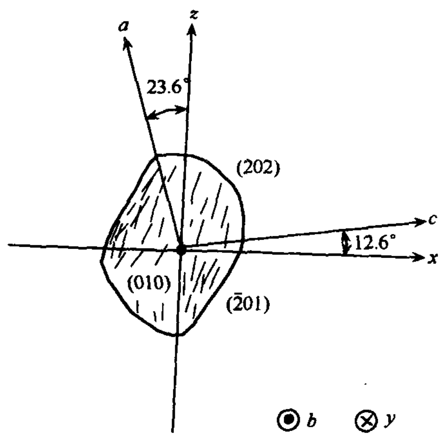


图 4.19　YCOB 晶体的定向及其原生截面示意图.

晶体的折射率如下表所列.

YCOB 晶体主轴折射率（以 V 型棱镜法测量）[89]

波长/nm	n_x	n_y	n_z
435.8	1.69887	1.73222	1.74293
486.1	1.69138	1.72420	1.73553
546.1	1.68551	1.71748	1.72857
589.3	1.68182	1.71402	1.72421
656.3	1.67769	1.70936	1.71986
706.5	1.67487	1.70701	1.71727

折射率与波长间的色散关系如下[56]：

$$n_x^2 = 2.7696 + \frac{0.02034}{\lambda^2 - 0.01779} - 0.00643\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.8741 + \frac{0.02213}{\lambda^2 - 0.01871} - 0.01078\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.9107 + \frac{0.02232}{\lambda^2 - 0.01887} - 0.01256\lambda^2,$$

$$0.3547\mu\text{m} < \lambda < 1.9079\mu\text{m}.$$

透光波段：210～2500nm.

双折射率(Δn)：$\Delta n = 0.041$　($\lambda = 1064$nm).

由于晶体的点群为 m. 在考虑了 Kleimann 对称性之后，共有独立的非线性光学系数有 6 个，相应矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{13} & 0 \end{bmatrix},$$

然而在测量中，由于这些倍频系数间的相互干扰的结果，很难用通常的 Maker 条纹法和相位匹配方法来测定出全部 6 个倍频系数. 陈创天等[90]运用晶体非线性光学效应的阴离子基团理论，计算出此种晶体全部 6 个倍频系数(d_{ij}). 计算结果与实验值列入下表.

YCOB 晶体的倍频系数的理论值和实验值($\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$)[90]

晶体的 d_{ij}	Gaussian'92 计算值	CNDO 计算值	实验值
d_{11}	−0.1040	0.056	≈0.0
d_{12}	−0.015	0.128	≈0.6
d_{13}	−0.253	−0.186	$\ll d_{33}$
d_{31}	0.12	0.151	$\ll d_{33}$
d_{32}	0.757	1.081	±1.36
d_{33}	−1.02	−1.236	±0.93

计算的 d_{ij}值结果，除去 d_{33}和 d_{32}的相对值在理论和实验值之间略有误差外，两者之间的一致性是相当好的.

由于 YCOB 晶体具有较大的双折射率(Δn),对 Nd:YAG 激光可实现 THG(1064nm+532nm→355nm). 对于 THG Ⅰ型相位匹配角,在 xy 平面$(\theta,\varphi)=(90°,73°)$.

在 yz 平面:$(\theta,\varphi)=(58.7°,90°)$.

Ⅰ型有效非线性光学系数(d_{eff}):

$$d_{eff}(\text{Ⅰ 型}, xy) = d_{13}\sin\varphi,$$

$$d_{eff}(\text{Ⅰ 型}, yz) = d_{13}\sin^2\theta + d_{12}\cos^2\theta.$$

角度接收带宽($\Delta\phi_{ext}l$):3.2mrad cm.

温度接收带宽(ΔTl):9.7℃(在 38℃).

激光损伤阈值:18.4GW/cm^2. (Q 开关 Nd:YAG 激光).

YCOB 晶体是一种有效的 THG 的晶体材料. 同时有望成为小型化三基色激光器件开发的重要的晶体材料.

4.9.2 GdCOB(三硼酸钙氧钆)晶体[83]

三硼酸钙氧钆($GdCa_4O(BO_3)_3$)晶体,简称 CdCOB 晶体. 同样地和 YCOB 晶体一样,GdCOB 晶体既可采用传统的射频加热熔体提拉法生长[74],又可采用熔体坩埚下降法生长[76]. GdCOB 为一致熔融化合物,熔点为 1480℃. GdCOB 晶体原料制备用固相反应法合成,所涉及的化学反应式为

$$Gd_2O_3+8CaCO_3+6H_3BO_3 \longrightarrow 2GdCa_4O(BO_3)_3+3H_2O\uparrow$$

或

$$Gd_2O_3+8CaCO_3+3B_2O_3 \longrightarrow 2GdCa_4O(BO_3)_3+8CO_2\uparrow.$$

Gd_2COB 晶体不论是用熔体提拉法或是坩埚下降法生长,均可获得优质大尺寸单晶体,而且晶体生长周期短,此与其他硼酸盐相比为最突出的优点.

GdCOB 晶体的主要性质如下[56,84,85]:

晶体结构:点群为 C_s-m;空间群:C_s^3-cm.

晶胞参数:$a=8.0937$ Å,$b=16.013$ Å,$c=3.5579$ Å,$\beta=101.27°$,$z=2$.

透光波段：320～2600nm. 不吸湿.

双折射率：$\Delta n \approx 0.033$　($\lambda = 1064$nm).

折射率色散公式

$$n_x^2 = 2.8063 + \frac{0.02315}{\lambda^2 - 0.01378} - 0.00537\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.8959 + \frac{0.02398}{\lambda^2 - 0.01389} - 0.001132\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.9248 + \frac{0.02410}{\lambda^2 - 0.01406} - 0.01139\lambda^2,$$

$$0.41\mu\text{m} < \lambda < 1.34\mu\text{m}.$$

GdCOB 晶体和 YCOB 晶体一样，由于对称性甚低，共有 6 个独立的非线性光学系数(d_{ij})，由实验所得的最大两个非线性光学系数为：$d_{32} = 2.23$pm/V，$d_{33} = -1.87$pm/V.

GdCOB 晶体只能实现 I 类相位匹配. 最大的有效非线性光学系数 $d_{\text{eff}} = 1.75$pm/V，其相应的相位匹配角为($\theta = 113°$，$\varphi = 47.4°$).

GdCOB 晶体的应用与 YCOB 晶体类同.

4.9.3 GdYCOB(三硼酸钙氧钇钆)晶体[91,56]

三硼酸钙氧钇钆($Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$)晶体，简称 GdYCOB 晶体.

当 GdCOB 晶体结构中的 Gd 原子全部被 Y 原子置换后，便形成了 YCOB 晶体. 由于 YCOB 晶体具有较大的双折射率，可对 Nd：YAG激光实现三倍频. 这意味着当改变 GdYCOB 晶体中 Gd：Y 比值，可以用来调制 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体的双折射率. 1999 年 Furuya 等[92]证实了 YCOB 晶体中的 Y^{3+} 离子被不同比例的 Gd^{3+} 离子取代后，将形成折射率连续变化的置换型固溶体 Gd_xY_{1-x}COB 晶体.

GdYCOB 晶体生长工艺技术同 GdCOB 和 YCOB 晶体的类同，采用传统的熔体提拉法在近化学计量比的成分熔体中，可稳定地生长出高质量大尺寸 GdYCOB 固溶体单晶体.

GdYCOB 晶体的晶格常数比(a/c)和(a/b)随组分 x 的增加成线性变化，进而引起晶体折射率的连续变化，利用这一性质，通过改变组分 x 值，就可实现不同波长的非临界相位匹配(PM)[93]. 非临界相位匹配(PM)与临界相位匹配(PM)相比，它具有较大的接收角和减少离散效应，有利于提高晶体的频率转换效率[94].

当 $x=0.2$ 时，y 向切割的 $Gd_xY_{1-x}COB$ 晶体可实现 1.064μm 的二倍频非临界相位匹配(Ⅱ型)$(\theta,\varphi)=(90°,90°)$. 当 x 为 0.22 时，y 向切割的 $Gd_xY_{1-x}COB$ 晶体实现了 1.064μm 的三倍频非临界相位匹配(NCPM)(90°,90°). [91]

GdYCOB 晶体对 Nd：YAG 激光的 SHG 性质同 KDP 和 LBO 晶体的比较如下表所列[56]：

晶体	有效倍频系数 d_{eff} /pm・V^{-1}	表面接收角带宽 /(℃・cm$^{\frac{1}{2}}$)		温度带宽 /(℃・cm)	离散角 /mrad
		$\Delta\theta l$	$\Delta\varphi l$		
GdYCOB(Ⅱ型,y 轴)	0.35	11.5	6.8	32.4(27℃)	0
KDP(Ⅱ型)	0.35	0.2	—	18.3(25℃)	24.5
LBO(Ⅰ型,x 轴,148℃)	0.85	4.1	5.7	4.8(149℃)	0

GdYCOB 晶体对 Nd：YAG 激光的 THG 性质同 YCOB，LBO 和 KDP 晶体的比较如下表所列[56]：

晶体	有效非线性光学系数 d_{eff}/(pm・V^{-1})	表面接收角带宽 /mradcm		温度带宽 /(℃・cm)	离散角 /mrad
		$\Delta\theta l$	$\Delta\varphi l$		
YCOB(Ⅰ型,xy 平面)	0.52	—	3.2	9.7	8.5
GdYCOB(Ⅰ型,y 轴)	0.55	114°	65.6	6.6	0
LBO(Ⅰ型,xy 平面)	0.68	—	1.71	19.6	18.3
LBO(Ⅱ型,yz 平面)	0.50	5.02	—	3.7	9.30
KDP(Ⅱ型)	0.35	1.58	—	5.20	26.5

GdYCOB 晶体最显著的特点是借助非临界相位匹配(PM)具有产生可见和紫外光的能力. 此种晶体在高功率全固化激光系统

中有希望得到应用.

YCOB,GdCOB 和 GdYCOB 晶体均可采用熔体提拉法生长,生长周期短,易于获得优质大尺寸晶体. YCOB 晶体通过近红外激光($\lambda\approx 1\mu m$)THG 可产生近紫外光. YCOB 晶体沿 y 轴 Ⅰ 型相位匹配 SHG 波长约为 363nm. GdCOB 晶体能够产生波长为 412nm Ⅰ 型 SHG. GdYCOB 晶体沿 y 轴产生 Nd:YAG 激光 Ⅱ 型 SHG 和 Ⅰ 型 THG. 但当 GdYCOB 晶体在高峰值功率激光(355nm)辐照下均出现灰迹[56]. 同时 GdYCOB 晶体当在 THG 高平均功率操作下会产生光折变损伤. 当升高晶体的温度时,灰迹和光折变损伤这两种缺陷均可避免. 在升高晶体温度情况下,GdYCOB 晶体一直可获得非临界相位匹配(PM),据此,GdYCOB 晶体的倍频性能可与 LBO 晶体相比.

§4.10 硼磷酸盐——$BaBPO_5$ 晶体[95~97]

硼酸盐(如 BBO 等)和磷酸盐(如 KTP 等)在非线性光学晶体材料领域中已获得广泛而重要的作用. 当前,在探索新型非线性光学晶体材料中,以硼氧基团和磷氧基团为基本结构基元的硼磷酸盐晶体逐渐受到人们的重视,并研究合成了一系列硼磷酸盐化合物,例如:$MBPO_5$,其中 M 为 Ba,Ca,Sr 等.

1966 年首先报道了 $BaBPO_5$ 化合物的存在[95]. 采用高纯试剂:$BaCO_3$,H_3BO_3 和 $NH_4H_2PO_4$,通过高温固相反应法合成,其化学反应方程式为

$$BaCO_3 + H_3BO_3 + NH_4H_2PO_4 \longrightarrow BaBPO_5 + CO_2\uparrow + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow.$$

采用顶部籽晶法,以 $Li_4P_2O_7$ 为熔剂,可生长出大尺寸、透明单晶.

将 $BaBPO_5$ 晶体研成粒度约为 70~100μm 粉末在倍频仪上测定其倍频效应,其粉末倍频效应比 KDP 晶体的稍大.

$BaBPO_5$ 晶体结构分析结果表明:点群为 D_3-32,空间群为 D_3^6-

$P3_221$，晶胞参数

$$a = 0.71329(10)\text{nm}, \alpha = 90°,$$
$$b = 0.71329(10)\text{nm}, \beta = 90°,$$
$$c = 0.70368(14)\text{nm}, \gamma = 120°.$$

单胞体积：0.31005(9)mm^3，

$z=3$.

密度：4.163g/cm^3.

$BaBPO_4$ 晶体沿着 c 轴是一维的以顶角共享的方式形成无限的硼氧四面体链，每一个 BO_4 四角体用它的两个顶点分别与两个 PO_4 四面体相连. BO_4 四面体的安排类似于螺旋状的链.

按照阴离子基团理论，硼酸盐的非线性光学效应主要来自于硼氧基团，而且 BO_4 基团的化合物晶体的非线性光学效应非常小；磷酸盐——KDP 型晶体的非线性主要来源于 PO_4 基团. 因此可以推断 $BaBPO_4$ 晶体的非线性光学效应主要来自于 PO_4 基团.

参 考 文 献

[1] Dobrotvorskii A.. M., J. Struct. Chem. 1987(28):590

[2] 陈创天，中国科学. 1977 (8):579

[3] Harry J, Dewey H J. IEEE. J. 1976,(QE-12):303～306

[4] Atanesyan V C. et al. Sov. Tech. Phys. Lett. 1980,6(5～6):120～121

[5] Kato K Appl. Phys. Lett. 1977,30(11):583～4

[6] 袁多荣、魏景谦，人工晶体. 1986,15(1):24～27

[7] 袁多荣，人工晶体. 1988,17(2):99～102

[8] Cook W R, et al. J. Opt. Soc. Am. 1976(66):72

[9] Dewey C F, et al. Appl Phys. Lett. 1975(26):714

[10] Dunning F B, Stickel R G. Appl. Opt. 1976(15):3131

[11] Dewey H J. IEEE. J. (1976) (QE-12):303

[12] Zacharias H, et al. Opt. Commun. 1976(19):116

[13] Stickel R E. Dunning F B. Appl. Opt. 1978(17):981

[14] Kato K Opt. Commun. 1976(19):332

[15] 吴以成、陈创天，物理学报. 1986,35(1):1～6

[16] 陈创天、吴柏昌、江爱栋、尤桂铭，中国科学(B). 1984(7):598

[17] 卢绍芳、何美云、黄金陵,物理学报. 1982,31(7):948
[18] Brixner L H. Babcook K. Mat. Res. Bull. 1968(3):817
[19] Shindo I J. Crystal Growth. 1981(51):573~580
[20] Levin E M, Murdir H F M. J. Res. Natl. Bur. Std. 1949(42):135
[21] 黄清镇、梁敬魁,物理学报. 1981(30):559
[22] 黄清镇等,物理学报. 1984(33):76
[23] 梁敬魁等,化学学报,1982(40):994
[24] 江爱栋、陈棻、林绮等,人工晶体. 1986,15(2):103~109
[25] 唐鼎元、林斯太等,人工晶体,1985(14):149
[26] 唐鼎元、林斯太、戴桂琴等,人工晶体学报. 1990,10(1):21~27
[27] Kato K. IEEE. J. 1986,(QE-22):1013
[28] Fimerl D, Davies L,et al. J. Appl. Phys. 1987(62):1968
[29] Chen C, Wu B, Jiang A, You G. Sci. Sin. 1985(B. 28):235
[30] Fan,Y X, Eckardt R C, Byer R L, Chen C, Jiang A D. IEEE. J. 1986(25):(QE-25):1196
[31] Bosenberg W R, Cheng L K, Tang C L. Appl. Phys. ,Lett. 1989(54):13
[32] Komine H. Opt. Lett. 1988(13):643
[33] Cheng L K, Bosenberg W R, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1988(53):175
[34] Nakatam N, Bosenberg W R, Cheng L K, Tang C L. Appl, Phys. Lett. 1988(53):2587
[35] Adhav R S. Adhav S R, Pelapral J M. Laser Focus. 1987, 23(9):88
[36] Cheng Chuangtian,Wu Yicheng,Li Ru Kang, Chin. Phys. Lett. 1985(2):389
[37] Cheng Chuangtian, Wu Yicheng, et al. , J. Opt. Soc. Am. (B). 1989,6(4):616
[38] 吴以成、江爱栋、卢绍芳等,人工晶体学报. 1990, 19(1):33~38
[39] 赵书清、张红武、黄朝恩等,人工晶体学报. 1989, 18(1):9~17
[40] Sastry B S R, Hummel F A. J. Am. Ceram. Soc. 1958(41):7
[41] Bouaziy R. Ann Chim. 6,345 1961(6)
[42] Konig Von H,Hoppe Z. Inorg,Advg. Chem. 1978(439):71
[43] Zhao Shuqing, Huang Chaoen, Zhang Hongwu, J. Crystal Growth. 1990(99):805~810
[44] Chen C, Wu Y, Jiang A, Wu B, You G, Li R, Lin S, J. Opt. Soc. Am. 1989(B 6):616
[45] K. Kato, IEEE. J. 1990,(QE-26):1173
[46] S. Lin,A. Sun, B. Wu, C. Chen,Appl. Phys. 1990(67):634
[47] Baichang Wu,Fali Xie, Chuangtian Chen, Opt. Communications. 1992(88):451~454

[48] Baichang Wu, Nong Chen, Chuangtian Chen, Opt. Letters. 1989, (14(19)): 1080 ～1083
[49] FG. CASTECH. 中国晶体. 2001
[50] 吴以成. 人工晶体学报. 2001, 2002. 80(1): 43～48
[51] Sasaki T. Nakais Y W, et al. Appl. Phys. Lett. 1993(62): 2614
[52] Krogk-More Ark. Kemi. 1958(12): 247
[53] Krogk-More Acta Crystallogr. 1974(B30): 1178
[54] T. Sasaki Y W. Singapore, 3～5 Noremker, Oxford Crap. Print . Sinigapore. 1997: 120
[55] 傅佩珍、王俊新、殷绍唐等. 人工晶体学报. 1999, 28(3): 215
[56] Sasaki T, More Y, Yoshimural M, et al. Material Science and Engineering. 2000, 30(1～2): 1～54
[57] More Y, Kuroda I, Nakajima S, et al. J. Crystal Growth. 1995(136): 307
[58] Sasaki T, More Y, Kuroda I, et al. Acta Crystallogr. 1995(x): 2222
[59] More Y, Kuroda I S. Nakajima, et al., Appl. Phys. Lett. 1995(67): 1818
[60] Umemura N, Yoshida K, Kamimura T, et al. Advanced Solid-state Lasers, Optical Society of America, Washington DC. 1999(26): 715
[61] 张秀荣、张顺兴、柴耀. 人工晶体学报. 1998, 27(1): 26
[62] Becker P, Liebertz J, Bohaty L. J Cryst. Growth. 1999. 203; 149～155
[63] Frohlich R, Bohaty L, Liebertz J. J. Acta Crystallogr. 1984(C40): 343～344
[64] Hellwig H, Liebertz J, Bohaty L. Solid State Comm. 1999(109): 249～251
[65] Hellwig H, Liebertz J, Bohaty L. J. Appl. Phys.. 2000(88): 1～5
[66] Becker P, Wickleder C. Cryst. Res. Technol. 2001, 36(1): 27～37
[67] Becker P, Bohaty L. Cryst. Res. Technol. 2001, 36(11): 1175～1180
[68] Zheng Ping, Wang Guibao Xu, Junhai Liu, et al.. J. Opt. Soc. Am. 2004, 21(7): 1348～1353
[69] Hellwig H, Liebertz J, Bohaty L. Solid State Comm. 1999(109): 249～251
[70] Becker P, Bohaty L. Phys. Chem. Glasses. 2003(44): 91～96
[71] Becker P. Bohaty Cryst. Res. Technol. 2001, 36(11): 1175～1180
[72] 陈创天. 人工晶体学报. 2001, 30(1): 36～42
[73] Batsanova L R, Egorov V A, et al. Dold. A. N. SSSR. 1968(178): 1317
[74] 陈创天. 信息材料(主编干福熹)第十一章, 21 世纪新材料丛书. 天津: 天津大学出版社, 2000
[75] 陈创天. 材料设计(主编熊家炯). 第二章, 同上
[76] 周华、陈创天. 人工晶体学报. 2001, 30(1): 59～63
[77] Chen C. T., Ye. N., Lin. J, et al.. Adv. Mat. 1999, 11(13): 1071

[78] 张承乾、王继扬、胡小波等. 人工晶体学报. 2001,30(4):325～329
[79] G. HuZ, Higashiyaman T, Yoshimura M, et al.. Jpn. Appl Phy. 1998(37): L1093
[80] G. HuZ., Higashiyaman T, Yoshimura M, et al.. Z. Kristallogr. 1999(214): 433
[81] Norrestam R, Nggren M, Bovin J. O. Chem Mater. 1992(4):737
[82] Makoto Iwai, Kabayaski T., Furuya H., at al.. Jpn. J. Appl. Phys. 1997,36 (3A):L276～L279
[83] Aka G, Kahkn-A, Haradi ViVien D, et al.. Eur J. Solid state lnorg. Chem. 1996(33):727
[84] 张少军、孙连科、王正军等. 光学学报. 2000,20(2):372～374
[85] 钟真武、罗军、范世骋等. 人工晶体学报. 2000,29(4):320～324
[86] AkaG, Kahn-Harari A, et al. J. Opt. Soc. Am(B). 1997,14(9):L2238～L2247
[87] 宫波、魏景谦、王继扬等. 人工晶体学报. 1999,28(1):31
[88] 罗军、钟真武、范世骋等. 人工晶体学报. 2000,29(1):25～29
[89] 王正平,博士论文. 济南:山东大学晶体材料国家重点实验室,2002
[90] 陈创天、邵宗书. 物理. 2000,29(5):259
[91] 宋仁波、王正平、傅琨等. 人工晶体学报. 2001,30(3):242～245
[92] Furuya H, Yoshimura M, Kobayaki T, et al.. J. Crystal Growth. 1999,(198/199):560～563
[93] Yoshimura M, Kobayaski T, Furuya H., et al.. Advanced Solid State Lasers, Optical Soc. of America, Washington, DC. 1992(19):561
[94] Roberts D. J. IEEE. Quantum Electron. 1992(28):2057
[95] Bauer H, Anorg Z. Allg. Chem., 1966(345):225
[96] 潘世烈、吴以成、陈创天等. 人工晶体学报. 2002,31(1):1
[97] 潘世烈、吴以成、陈创天等. 人工晶体学报. 2003,32(4):281

第五章　铌酸盐与钛酸盐晶体

一、铌酸盐晶体

类似钛铁矿型结构的铌酸锂($LiNbO_3$)晶体，属于钙钛矿型结构的铌酸钾($KNbO_3$)晶体，属于钨青铜矿型的铌酸钡钠($NaBa_2Nb_5O_{15}$)晶体，它们的离子基团都是由(NbO_6)八面体所构成的，但这些结构型的(NbO_6)八面体的畸变方式不同，理想的(NbO_6)正八面体的结构形状如图 5.1 所示. 铌酸锂($LiNbO_3$)晶体的 NbO_6 八面体沿着正八面体三次对称轴(c_3)的方向发生畸变；铌酸钾($KNbO_3$)的 NbO_6 八面体沿着正八面体的二次对称轴(c_2)的方向发生畸变；而铌酸钡钠($NaBa_2Nb_5O_{15}$)晶体则沿着正八面体的四次对称轴(c_4)的方向发生畸变. 正因为存在着这些畸变方式的不同，导致了上述三种晶体的非线性光学性质有较大的差别.

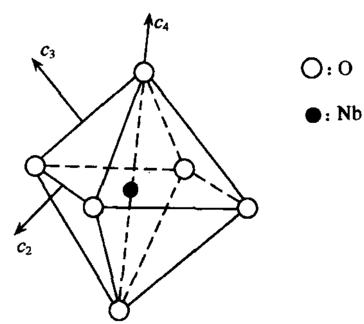


图 5.1　(NbO_6)正八面体结构形状.

现仅就上述三种不同结构型的铌酸盐晶体，分别而简要地加以阐述.

§5.1　LN(铌酸锂)晶体

铌酸锂($LiNbO_3$)晶体(简称 LN 晶体)是一种重要的多功能晶体. 它具有非线性光学性质，其非线性光学系数较大，而且能够

实现非临界相位匹配，但由于这种晶体的抗激光损伤阈值较低，从而大大地减小了它的二次谐波发生的转换效率，因此，在使用上受到了很大限制. 自 1980 年以来，对 LN 晶体的研究有了新的进展，掺 MgO 的 Mg : $LiNbO_3$ 晶体，可使其抗激光损伤阈值成百倍地提高，迅速地促成了 LN 晶体在非线性光学领域中应用的新局面.[1]首先是用 Mg : LN 晶体制成的电光和非线性器件，可在较高功率密度下使用，作为 Nd : YAG 激光器腔内倍频，其输出功率已高达 60%左右. 其次在 Mg : $LiNbO_3$ 晶体中再掺入激活离子 Nd^{3+}，使其变为自倍频激光晶体，这种晶体有可能用来制作小型高效激光器，这种激光器可实现自倍频、自调 Q 与用半导体激光器泵浦下使用。掺 Mg 和 Fe 的双掺 Mg : Fe : LN 晶体可产生光折变效应，这也是当前研究得最多的一种光折变晶体 ，并将成为有发展前途的光折变材料. LN 晶体通常所使用的掺杂剂为 Fe 原子，进入晶格后成为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子，这两种离子的浓度比决定了晶体的光折变行为，光伏特性记录的灵敏度随着 Fe^{2+} 浓度的增加而增大. 晶体的暗电导率和光电导率依赖于载流子寿命，而载流子寿命与 Fe^{2+} 离子浓度成反比.

此外，LN 晶体还是一种电光晶体，现已成为重要的光波导材料；光波导晶体是 20 世纪 80 年代在光纤技术和集成光学技术发展的强有力的推动下，而蓬勃兴起的一类新型晶体材料. 从理论上推算可得知，许多电光晶体都可能作为光波导材料，但综合其各项性能指标来看，以 LN 晶体较为优越. 在这个研究领域中，国际上开发投资约 90%用于发展 LN 晶体及其器件(总称为 LN 技术)，从取得的成果来看，新近大直径的光波导级 LN 晶体各部位的折射率波动值已可控制在±0. 0001 之内. 调制器、开关、滤波器等一系列光波导器件均已研制成功，并正式进入产品，因此，今后对 LN 晶体的需求量将会与日俱增，其用途也会越来越广.

LN 晶体通过周期极化，可变成周期极化 LN 晶体(PPLN 晶体)，晶体的准相位匹配拓宽了非线性光学晶体性质的应用范围，大大提高了非线性光学转换效率，当前最常见的实现准相位匹配

光参量振荡器(QPM-OPO)的最为理想的铁电材料是 LN 晶体，该晶体的通光范围为 0.4～4.5μm 区间，覆盖了近、中红外光区. QPM-OPO 产生的红外波段光源、在军事对抗、大气环境监测、医学. 特殊环境远距离监控以及光谱学研究等领域都有十分重要的应用价值[2].

在过去较长历史时期内，人们大多采用熔体提拉法从固液同成分($[Li]/[Nb]=\frac{48.4}{51.6}$)熔体中生长 LN 晶体，但采用这种固液同成分的熔体来生长 LN 晶体，由于晶体中 Li 离子的缺乏，导致了反位 Nb_{Li}缺陷和阳离子的空位，对所生长的 LN 晶体的许多物理性质产生了不良影响，有些影响在一定程度上限制它的应用. 而化学计量比晶体因为晶格完整，消除了本征缺陷，使 LN 晶体的许多性能得到了改善，诸如：矫顽场显著地减小、电光系数、非线性光学系数、光折变灵敏度等参数都有一定程度的提高. 正因为这样，当前在国际范围内已形成了生长化学计量比 LN 晶体研究的一个热点[3].

另外，钽酸锂($LiTaO_3$)晶体与铌酸锂($LiNbO_3$)晶体存有许多相似之处. 这两种晶体均存有相变，在相变温度以上时，两者均为非铁电体，晶体结构的对称性均为 D_{3d}^6-$R\bar{3}c$，有对称心；在相变温度以下时，均为铁电体，点群为 C_{3v}-$3m$，空间群为 D_{3v}^6-$R3c$ 无对称心. $LiTaO_3$ 晶体的熔点为 1650℃，高于 $LiNbO_3$ 的熔点(1253℃)，但 $LiTaO_3$ 晶体的相转变温度为 665±5℃，低于 $LiNbO_3$ 晶体的相转变温度(1210±10℃).

$LiTaO_3$ 晶体同 $LiNbO_3$ 晶体一样，具有较优良的频率转换和电光与光折变性能，并在抗光损伤能力方面优于 $LiNbO_3$ 晶体. 采用熔体提拉法也可生长出高质量大尺寸 $LiTaO_3$ 晶体. 但作为非线性光学材料时，$LiTaO_3$ 晶体不能实现最佳化的相位匹配，其光折变灵敏度也低于 $LiNbO_3$ 晶体的.

5.1.1 LN 晶体结构[4~6]

$LiNbO_3$ 晶体在室温下，属于三方晶系，晶胞参数 $a=5.4944$ Å，$\alpha=55°52'$，晶胞中化学式数 $z=2$，晶胞如用六方坐标系表示时，则晶胞参数 $a=5.1483$ Å，$c=13.863$ Å，$z=6$，若用平面投影图来表示时，三方 R 晶胞与六方晶胞的关系图如图 5.2 所示.

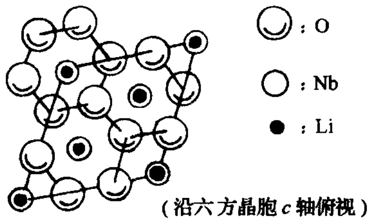


图 5.2 LN 晶胞中原子位置投影图.

图 5.2 所示的上方为三方 R 晶胞，下方为六方晶胞. 氧原子分属处在两层氧原子平面上，Li 与 Nb 原子投影重合.

从圆球的紧密堆积的角度来看，可以把 LN 晶体结构看作是由氧原子构成的近似六方最紧密堆积，堆积形成的歪斜八面体空隙的中心均在 c_3 对称轴上，换言之，两个歪斜八面体相接的共面

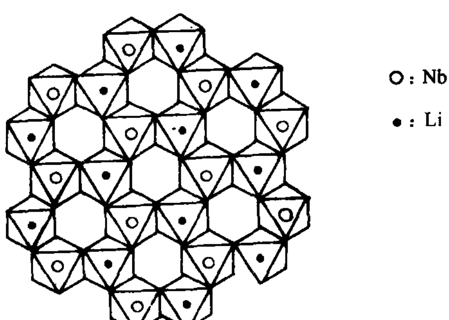


图 5.3 LN 晶体结构的两种八面体(LiO_6, NbO_6)在(0001)平面上的投影.

是垂直于 c_3 轴，而 Li 和 Nb 原子填充在此八面体空隙中，理想的八面体在(0001)平面上的配置，如图 5.3 所示. 沿 c_3 轴氧八面体空间排列方式如图 5.4 所示.

氧八面体空隙位置的 1/3 为 Nb 原子占据，1/3 的位置为 Li 原子占据，还有 1/3 的位置是空位. 如果按理想的六方最紧密堆积，上述八面体应为正八面体. 但实际上，所形成的八面体都是畸变的，而且[LiO_6] 和[NbO_6] 八面体畸变的程度不同，同时 Li 和 Nb 原子也并不位于畸变八面体的中心位置，而是向上或向下作了位移，这样在晶体中就产生了偶极矩，呈现出自发极化，自发极化方向为 c_3 对称轴方向，亦即金属离子位移方向. 这是 LN 晶体所以具有优良的非线性光学性质的结构基础.

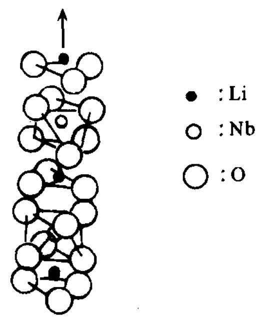


图 5.4 沿三次对称轴(c_3)的氧八面体空间排列方式.

5.1.2 LN 和掺质 LN 晶体生长

自 1965 年 Ballman 采用熔体提拉法成功地生长了 LN 晶体以来，由于 LN 晶体具有压电、热释电、铁电、电光、线性和非线性光学和光折变等效应于一身，用途多样，这在人工晶体中是一种罕见的晶体材料. 生长这种晶体所用的原料，资源丰富，价格低廉，并易于生长优质大尺寸单晶. 现在 Crystal-Technology 公司的商业化的 LN 晶体直径已超过 100mm. 当前全世界的 LN 晶体生产规模每年以百吨计[7]. 同时，通过不同掺质方法，还能使 LN 晶体呈现出各种特殊性能. 随着 LN 晶体应用的领域不断地扩展，对 LN 晶体性能提出更高更多的要求，促成了 LN 晶体生长工艺技术不断地更新与发展，现从熔体提拉法生长 LN 晶体的熔体成分来看，大致可分为四种类型.

1. *固液同成分 LN(CLN)晶体生长*[5] 目前商业上使用的 LN 晶体，大都是利用提拉法从固液同成分熔体中生长得到的，这

是一种传统的方法，并较易于生长出大尺寸晶体. CLN 晶体生长的理论依据为 Li_2O-Nb_2O_5 赝二元体系相图[8]，如图 5.5 所示.

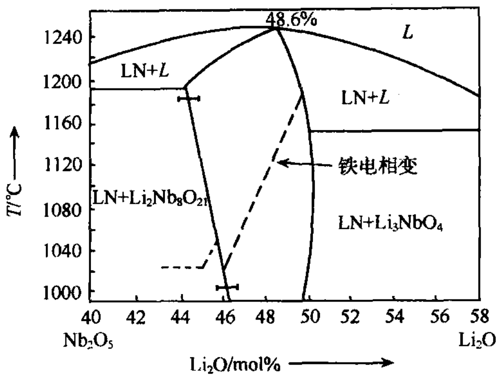


图 5.5 Li_2O-Nb_2O_5 赝二元体系局部相图.

从图 5.5 中的 Li_2O-Nb_2O_5 赝二元体系局部相图来看，固液同成分温度为 1240±5℃，其组成是在 Li_2O 的 mol%数为 48.6，而 Nb_2O_5 的 mol%数为 51.4. 由于 LN 晶体是在固液同成分点生长，所生成的 LN 晶体中的 Li/Nb 不是 1∶1，而偏离了 LN 晶体的理想成分，这样以来势必在晶体结构中存在着大量的本征缺陷，从而进一步影响到 LN 晶体的某些物理性质. LN 晶体的激光损伤阈值过低的原因，大都是由于 LN 晶体成分失调所产生的高密度点缺陷所引起的，致使其在应用上受到了一定限制.

关于 CLN 晶体的本征缺陷问题，早在 20 世纪 60 年代就有人提出过一些缺陷结构模型，来解释固液同成分 LN 晶体的结晶状态. Lerner 等[9]提出了反位缺陷模型，即多余的 Nb 分布在 Li 格位(Nb_{Li})上，对于每一个 Li 格位上的 Nb^{5+}，必须有 4 个其他的 Li 缺位(V_{Li})，才能达到电荷补偿，这种缺陷结构可以写成：$Li_{(1-5x)}(V_{Li})_{4x}NbLi_xO_3$ 的形式，CLN 作为总分子式可以写成：$Li_{(1-5x)}Nb_{1+x}O_3$. 随后 Nassau 和 Lines 等[10]认为，以 Nb 置换 Li 格位，而不是简单地置换 Li^+. 并提出三种置换方式：(1) 由于分布

在氧三角内的 Li 格位对于 Nb 来说，不是稳定的位置，Nb 将驰豫到氧八面体位置.（2）用（Li＋2Nb）离子去置换（2Li＋Nb）离子邻近要有 4 个外加缺陷（V_x）实现电荷补偿.（3）用 2Nb 离子去置换（2Li＋Nb）离子，但这种复合需要 3 个 Li 缺位（V_{Li}）实现电荷补偿. 但这些缺陷结构模型，在实验上很难得到确切的证明，这只能作为一种学术论点来解释 CLN 晶体结构缺陷的形成起因.

2. **单掺质 LN 晶体生长**　单掺质 LN 晶体生长与 CLN 晶体生长，在设备条件与工艺技术等方面无多大差别，只是在 CLN 晶体原料加入适量的单掺质成分，掺质的选择是根据拟想中对晶体物理性质而确定的. 现举几例来说明之.

（1）高掺 Mg：LN 晶体. CLN 晶体是一种光学性能优良和非线性光学系数较大的晶体材料，但在作为激光倍频晶体材料来使用时，易发生光折变现象，激光损伤阈值太低，严重地阻碍了它在非线性光学领域中的应用，为了克服 LN 晶体的光折变问题，若采用掺入过量 Li_2O 的方法来提高晶体的相位匹配温度，晶体的光学均匀性却随着 Li_2O 含量的增加而变差[11]，难于生长出适合激光倍频应用的晶体. Bridenbaugh 等[12]在固液同成分 LN 配料中掺入 1mol％的 MgO，使相位匹配温度净增 40℃，但距消除晶体光折变的退火温度还相差甚远. 1983 年仲跻国等[1]通过测量 MgO 在 CLN 中的有效分凝系数，相位匹配温度与 MgO 浓度之间的关系，找到了使 Mg：LN 晶体的相位匹配温度达到最高的掺 MgO 的配方，MgO 含量约为 5.5mol％左右，并克服了 Mg：LN 晶体在高掺质生长时，易出现生长条纹和脱溶等问题，从而生长出抗光折变能力强，光学均匀性良好的 Mg：LN 晶体，抗光损伤能力比固液同成分生长的 CLN 晶体的提高了两个数量级. 用这种晶体制成的倍频器的能量转换效率和相位匹配温度大幅度提高，用于连续泵浦的 Nd：YAG 声光调 Q 腔内倍频时，获得了平均功率最高达 2W 的 SHG 的输出. 高掺 Mg：LN 晶体是一种中小功率脉冲倍频的较好的晶体材料，用于腔内高重复频率脉冲倍频，可提供较强的绿光光源.

(2) 高掺 Zn：LN 晶体[13]. 1990 年 Volk 等发现了高掺 ZnO：LN晶体，同样可以使固液同成分生长的 LN(CLN)晶体抗激光损伤阈值提高两个数量级. 经测定，高掺(6mol%)的 Zn：LN 晶体的激光损伤阈值为 $8.9\times10^4 W/cm^2$，而 CLN 晶体的为 $3\times10^2 W/cm^2$.

CLN 晶体是非化学计量比的成分，可写成：$[Li_{1-5x}Nb_x]Nb_{1-4x}O_3$ 来表示，实验证明：当 $x=0.0118$ 时，其中有 5.9%Nb 占据了 Li 格位. 由于 Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 相似，电价均为 +2，离子 Z_n^{2+} 半径为 0.074nm，而 Mg^{2+} 为 0.072nm，因此，可以预计 Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 一样，在晶体结构中首先取代了占 Li 格位的 Nb 离子，其分子式可表示为

$$[Zn_yLi_{1-5x}Nb_{5x-y}]Nb_{1-x}O_3.$$

当 $x=0.0118$ 时，Zn^{2+} 掺入量 $y=5x=5.9\%$ 时，Zn^{2+} 离子完全取代了占据 Li 格位的 Nb，此值即为 Zn^{2+} 离子的阈值浓度. 此与实验的掺入量(6mol%)是吻合的.

(3) Fe：LN 晶体[14]. CLN 晶体具有光折变效应，但其灵敏度低. 在 CLN 晶体中掺入 Fe_2O_3，生成 Fe：LN 晶体具有优良的光折变效应，可应用于相位共轭和信息存储等器件方面.

采用熔体提拉法从固液同成分熔体中生长 Fe：LN 晶体. 固液同成分比为：$Li_2CO_3/Nb_2O_5=\frac{48.6}{51.4}$(mol%)，掺入 Fe_2O_3 量为 0.08mol%，加热单晶炉的轴向温度梯度为 40℃/cm，晶体转速为 20～30r/min，晶体生长速度为 2～3mm/h. 采用带电冷却方法，可使晶体由多畴变为单畴，极化后的晶体经腐蚀后，在显微镜下观察，Fe：LN 晶体呈完全单畴化，为了进一步提高晶体的光折变灵敏度，将 Fe：LN 晶片埋入 Li_2CO_3 粉末中，进一步还原，还原温度为 500℃左右，恒温为 24h. Fe：LN 晶体中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的比值，可由还原温度和恒温时间长短来决定，此关系到 Fe：LN 晶体的光折变灵敏度. 晶体中 Fe^{2+} 浓度增大，可提高晶体的光折变灵敏度.

3. 双掺质 LN 晶体生长　随着人们对光折变晶体的认识日

益加深，并证明它是一种新颖的功能晶体材料，为了弥补单掺 LN 晶体在某些应用性能的不足，近些年来人们对双掺质 LN 晶体生长与其光折变性能作了大量研究工作，其中包括 Mg 系双掺、Zn 系双掺和 Ce 系双掺 LN 晶体等，发现了一批性能优良的双掺质 LN 光折变晶体，现仅就其中几种双掺质 LN 晶体作一简要阐述.

(1) Mg：Fe：LN 晶体[15]. 随着计算机、信息网络及多媒体技术的高速发展，社会对大容量信息存储器的要求越来越高，现有的存储容量和转移速率远远达不到发展的要求 . 当前掺 Fe：LN 晶体被认为是首选材料之一，但 Fe：LN 晶体存在着明显的缺点，如响应时间长，一般需要 2～3min. ；光致散射严重，输出光斑质量欠佳，读出过程的挥发性等问题. 针对这些情况，李铭华等生长了 Mg：Fe：LN 晶体. 在 Mg：Fe：LN 晶体中，Mg 和 Fe 离子对晶体的光折变效应均起到重要作用，使晶体既具有较高的光折变灵敏度，同时响应速度和抗光致散射能力都比 Fe：LN 晶体有较大的提高，可用来作存储器件，以便实现全息关联存储.

Mg：Fe：LN 晶体可采用提拉法从固液同成分熔体中生长. 晶体原料 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 具有 99.99%纯度，按固液同成分配比 (Li/Nb＝0.946)配料. 掺质 MgO 和 Fe_2O_3 均为光谱纯度，在熔体中的掺入量分别为 5.0mol%和 0.08mol%，晶体生长工艺参数为单晶炉炉温轴向温度梯度为 40℃/cm，经向温度场均匀对称；晶体生长速率为 1mm/h；晶体旋转速率为 20～30r/min. 为了保证晶体始终在平坦的固液界面处生长，要使温度梯度、生长速率和旋转速率参数相互合作配合. 晶体极化温度为 1200℃，极化电流密度为 5mA/cm^2，生长出的ϕ40mm×40mm 晶体的缺陷较少，单畴化完全.

(2) Zn：Fe：LN 晶体[16]. 生长高质量的双掺 Zn：Fe：LN 晶体，原料纯度为 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 均为 99.99%；ZnO 和 Fe_2O_3 为光谱纯. 原料配比：Li/Nb＝48.6/51.4(mol%)；ZnO 和 Fe_2O_3 分别为 6mol%和 0.05mol%. 原料经称量混合均匀后，在反应炉内分别于 700℃和 1150℃二次烧结成 Zn：Fe：LN 多晶原料.

采用熔体提拉法生长 Zn：Fe：LN 晶体，由于高掺质的掺入

晶体，因此选择晶体最佳化的工艺技术条件，严格地操作，这是克服晶体宏观缺陷的一个重要环节，合适的温度梯度是生长高质量晶体的重要因素. 生长高掺质 LN 晶体，除了要求满足适宜的熔体过冷度，避免产生组分过冷、固液界面稳定、平坦和对称等条件外，还应适当增大轴向温度梯度，这样更有利于热量输运. 根据热流连续性输运原理，在固液界面处单位时间内产生的潜热，等于单位时间内输出的热量，由此可得出提拉法晶体生长速率公式：

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\rho L}\left[k_s\left(\frac{dT}{dz}\right)_s - k_L\left(\frac{dT}{dz}\right)_L\right] \tag{5.1}$$

式中，ρ 为晶体密度，L 为熔体的结晶潜热，k_s 和 k_L 分别为晶体和熔体的导热系数，$\left(\frac{dT}{dz}\right)_s$，$\left(\frac{dT}{dz}\right)_L$ 分别为晶体和熔体内温度梯度.

由式(5.1)可知，晶体的生长速率受温度梯度的影响和制约，当轴向温度梯度确定后，晶体生长速率也就被限定了一个极大值，超过这个极大值，就会出现熔体的组分过冷，从而便破坏了晶体均衡的生长. 为了保证高掺质 LN 晶体的均匀生长，生长速率要进一步降低. 生长高掺 Zn：Fe：LN 晶体的生长速率为 1～2mm/h，晶体直径ϕ30～40mm，在晶体生长过程中，晶体旋转可增加温场的径向分布的均匀性，还可改变晶体的有效分凝系数. 在高掺 Zn：Fe：LN 晶体旋转速率控制在 20～30r/min. 双掺 Zn：Fe：LN 晶体，由于更易于出现热应力和其他缺陷，更要进行退火和极化处理，清除热应力，并使晶体由多畴变为单畴晶体.

Zn：Fe：LN 晶体比 Fe：LN 晶体的全息存储性能更为优异，它的衍射效率高，角度响应范围宽，响应速度快，作为新型光折变全息记录材料，具有应用价值.

(3) Ce：Fe：LN 晶体[17]. 当在 CLN 晶体中掺入 CeO_2 和 Fe_2O_3 后便变成了 Ce：Fe：LN 晶体. Ce：Fe：LN 晶体与 CLN 晶体相比，大幅度地提高了晶体的光折变性能，其相位共轭反射率比 CLN 晶体提高了 1 至 2 个数量级，并可实现非简并四波混频，

(4) 获得了 44%的双泵浦相位共轭反射率.

Ce：Fe：LN 晶体可采用熔体提拉法生长，晶体原料纯度：Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 均为 99.99%；CeO_2 和 Fe_2O_3 均为光谱纯. 原料配比：$Li_2CO_3/Nb_2O_5=48.6/51.4$mol%. CeO_2 为 0.1mol%. Fe_2O_3 为 0.05mol%. 掺质在晶体中均匀分布是生长 Ce：Fe：LN 晶体主要要求之一. 采用合适的生长工艺条件，利用先进的控温设备，可以防止生长条纹和胞状组织等缺陷的产生，能够生长出均匀性良好的 Ce：Fe：LN 晶体. 生长出的 Ce：Fe：LN 晶体为多畴晶体，需要进行极化处理，使其变为单畴晶体. 为了提高 Ce：Fe：LN 晶体的光折变灵敏度，需要将从晶体切割下来的晶片埋藏在 Li_2CO_3 粉体中进行还原处理，还原温度为 500℃左右，保温 24h. 使其 $Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$，$Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$. Ce：Fe：LN 晶体的光折变灵敏度增强的原因，可作如下解释：在晶体中存在有 Ce^{3+}，Ce^{4+}，Fe^{2+}，Fe^{3+}等离子，它们分别充当电子的施主和受主，当光照射时，Ce^{3+}，Fe^{2+}发生电离

$$Ce^{3+}+h\gamma=Ce^{4+}+e,\quad Fe^{2+}+h\gamma=Fe^{3+}+e.$$

Ce^{4+}和 Fe^{3+}作为受主可重新俘获电子

$$Ce^{4+}+e\rightarrow Ce^{3+},\quad Fe^{3+}+e\rightarrow Fe^{2+}.$$

这样，由于有效电荷移动，便形成了空间电荷场，晶体内空间电荷场通过电光效应，对晶体的折射率产生调制作用，产生了光折变效应. 还原后的 Ce：Fe：LN 晶体的施主浓度(Ce^{3+}，Fe^{2+})大幅度增加，因此，Ce：Fe：LN 晶体具有很高的光折变灵敏度.

近年来南开大学光电材料研发中心[18]，利用更新后的生长与处理工艺技术，选择半径合适的金属离子，生长与后处理了一系列双掺 LN 晶体，诸如：M：Fe：LN(M：Mg，In，Zn，Ce，Mn，Tb，Sm，Eu，Cr 等)晶体，通过光折变存储性能的测试研究，发现有三种双掺质 LN 晶体(Mg：Fe：LN；In：Fe：LN；Zn：Fe：LN)具有优良的光折变存储性能，即具有高的衍射效率(光折变三维全息光栅衍射效率高达 60%～80%)、快的光折变响应时间(在相同的工作光强情况下，响应时间比 Fe：LN 晶体缩短了一个数量级)、

强的抗光散射能力（光折变扇形光散射光强阈值比 Fe：LN 晶体提高近两个数量级）.

双掺 LN 晶体比单掺 Fe：LN 晶体具有更为优良的热固定性质：快的固定时间、高的固定效率、长的固定寿命等，大有应用前景.

4. 近化学计量比 LN 晶体生长[19] CLN 晶体由于严重的缺 Li，晶体中形成了大量的本征缺陷，这就对 LN 晶体的物理性质造成了较大的不利影响. 近几年来研究表明，随着 LN 晶体中 Li/Nb 比例的提高，其性能有了显著的提高. 诸如：矫顽场显著减小、电光系数、非线性光学系数和光折变灵敏度等都有一定程度的提高，因此，大尺寸化学计量比 LN 晶体生长已成为当前国际上竞相研制的热点. 并主要地发展了两种生长近化学计量比 LN 晶体的工艺技术.

（1）从掺入 K_2O 助熔剂的固液同成分 LN 熔体中生长. K_2O 的掺入降低了熔体的熔点，从而起到了调节 LN 晶体中 Li/Nb 比值的作用. Malovichko[20,21]首先报道了这种方法，发现当熔体中 K_2O 的含量达到 11mol%时，熔体温度降低了大约 100℃，生长出的 LN 晶体中的 Li/Nb 比值接近于化学计量比，而晶体中 K_2O 质量分数却小于 0.02%. 采用熔体提拉法生长这种晶体，所用的晶体原料为：光谱纯的 K_2CO_3，Li_2CO_3，去氟的 Nb_2O_5. 原料成分比为 $K_2CO_3 : Li_2CO_3 : Nb_2O_5 = 12.36 : 48.6 : 51.4$. 将此配比的原料研磨混合均匀后，然后在 750℃预烧 10h. 这时将发生如下反应：

$$K_2CO_3 \longrightarrow K_2O + CO_2\uparrow,$$

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2\uparrow,$$

$$Nb_2O_5 + Li_2O \longrightarrow 2LiNbO_3.$$

冷却后，再进行二次研磨混合，然后在 1050℃烧结成多晶粉料，将烧结好的粉料压块，置于 Pt 坩埚中，放进提拉单晶炉中，升温至 1160℃，恒温数小时，将原料充分熔化. 坩埚放置于一精密电子称重系统上，自动控制系统可根据电子秤称得的质量变化，自动改变加热功率，从而实现了晶体生长过程中的放肩等径和收尾的自动控制. Pt 坩埚上部添加后加热系统，通过改变此系统的加热功率，速度为 0.5mm/h，晶体转速为 40r/min. 生长结束时，提升晶体高

度约为 5mm，使晶体脱离熔体，然后以 100℃/h 的速率降温至室温. 所生长的晶体无色透明，无生长条纹，光学均匀性良好. 通过腐蚀后在显微镜下观察，晶体为单畴晶体，无需再进行极化处理.

用化学分析法直接测定所生长出的 LN 晶体的 Li/Nb 的比值，现在比较困难，而且测量精度不高. 目前通常采用间接的方法来进行测量. 可通过对 LN 晶体的吸收边位置、相位匹配温度、Raman 谱线宽度等方法来确定晶体中 Li/Nb 的比值.

综上所述，采用此种方法生长出 LN 晶体的 Li/Nb 比值接近于 1∶1.

(2) 采用双坩埚技术从高 Li 熔体中生长近化学计量比 LN 晶体[22]. 采用此种方法，可使晶体中的 Li/Nb 之比值达到 $\frac{49.9}{51.1}$，但由于双坩埚法，所采用的生长设备复杂，一般实验室难以实现，目前在国际上只有日本采用这种方法来生长近化学计量比的 LN 晶体.

另外，还有将固液同成分生长的 LN 晶体切成薄片，放在富 Li 的气氛中进行高温热处理，使气氛中的 Li 逐渐扩散到晶体结构中去，从而提高了 LN 晶体的 Li/Nb 之比值，但此种技术只适用于制备片状单晶样品[23]，而很难获得大体块单晶体.

5.1.3 LN 晶体的主要性质[24,25]

基本性质：

晶体结构：点群：C_{3v}-$3m$，空间群：C_{3v}^6-$R3c$.

晶胞参数：$a=5.148$Å，$c=13.863$Å.

熔点：1253℃. 硬度：5(Mohs)，密度：4.64g/cm^3.

Curie 温度：1142±1℃，热容(c_p)：89J/(K · mol).

热导率：38W/(m · K^{-1})(25℃)，相对介电常数：$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ ∶ 85.2，

$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ∶ 28.9.

吸收系数：−0.1%/cm(1064nm).

光学均匀性：～5×10^{-5}/cm.

弹性常数：c_{11}^{E}：$2.030\times1011\text{N/m}^2$，$c_{14}^{E}$：$0.085\times1011\text{N/m}^2$，

c_{12}^{E}：$0.573\times1011\text{N/m}^2$，$c_{33}^{E}$：$2.424\times1011\text{N/m}^2$，

c_{13}^{E}：$0.752\times1011\text{N/m}^2$，$c_{44}^{E}$：$0.595\times1011\text{N/m}^2$.

压电应变常数：

d_{15}：7.40×10^{-11}C/N，

d_{22}：2.08×10^{-11}C/N，

d_{31}：-0.086×10^{-11}C/N，

d_{33}：19.22×10^{-11}C/N.

热膨胀系数(25℃)：$/\!/a$，2.0×10^{-6}/K，

$/\!/c$，2.2×10^{-6}/K.

热光系数：$\mathrm{d}n_o/_{\mathrm{d}T}=0.874\times10^{-6}$/K(1.4μm)，

$\mathrm{d}n_e/_{\mathrm{d}T}=39.073\times10^{-6}$/K(1.4μm).

不潮解：具有良好的机械的和化学性质.

光学性质：

透光波段：370～5200nm.

折射率：$n_e=2.146$，$n_o=2.220$(1300nm)，

$n_e=2.156$，$n_o=2.232$(1064nm)，

$n_e=2.203$，$n_o=2.286$(632.8nm).

折射率梯度：$\leqslant5\times10^{-5}$/cm(633nm).

透射率：≥68%(633nm).

折射率色散关系公式：

$$n_o^2=4.9048+0.11768/(\lambda^2-0.04750)-0.027169\lambda^2,$$

$$n_e^2=4.5820+0.099169/(\lambda^2-0.04443)-0.02195\lambda^2.$$

非线性光学系数：

$d_{33}=86\times d_{36}$(KDP) = 34.4pm/V，

$d_{31}=11.6\times d_{36}$(KDP) $=d_{15}=5.95$pm/V，

$d_{22}=6.5\times d_{36}$(KDP) = 3.07pm/V.

有效非线性光学系数(d_{eff})：

$d_{\text{eff}}=5.7$pm/V 或者 $\sim14.6\times d_{36}$(KDP)(1300nm 的 SHG)，

$d_{eff} = 5.5\text{pm/V}$ 或者 $\sim 13.6 \times d_{36}$(KDP)(在 1064nm,OPO 泵浦)

电光系数:

$$\gamma_{33}^{T}=32\text{pm/V}, \gamma_{33}^{S}=31\text{pm/V},$$
$$\gamma_{31}^{T}=10\text{pm/V}, \gamma_{31}^{S}=8.6\text{pm/V},$$
$$\gamma_{22}^{T}=6.8\text{pm/V}, \gamma_{22}^{S}=3.4\text{pm/V},$$
$$\gamma_{13}^{T}=10\text{pm/V}, \gamma_{13}^{S}=11\text{pm/V},$$
$$\gamma_{15}^{T}=32\text{pm/V}, \gamma_{51}^{S}=18.2\text{pm/V}.$$

消光比:1000:1,

半波电压,DC,

电场$/\!/z$,光线$\perp z$:3.03kV,

电场$/\!/x$ 或 y,光线$/\!/z$:4.02kV.

损伤阈值:

$$100\text{MW/cm}^2(10\text{ns}, 1064\text{nm}).$$

Mg:LN 晶体作为频率变换和参量振荡器等使用的晶体材料,在于这种晶体具有非临界 90°相位匹配特性及其较高的非线性光学系数,另外还由于 MgO 的掺入,使得这种晶体的光折变损伤阈值提高了两个数量级.

5.1.4 LN 晶体的主要用途

LN 晶体是一种优良的多功能晶体材料,多年来研究与应用最为广泛,它可应用于压电、电光、声光、非线性光学和光折变等各个技术领域.当 LN 晶体掺入 MgO 后变成 Mg:LN 晶体,此不仅使其抗光损伤阈值提高 1 至 2 个数量级,而且对 Nd 激光在室温下可实现非临界相位匹配(NCPM),更适用于 SHG,SFG,OPO,OPA 准相位匹配等多方面的应用.当 LN 晶体同时掺入 Mg 和 Fe 后,便变成 Mg:Fe:LN 性能优良的光折变晶体材料.利用 LN 和掺质 LN 晶体,可用来制做压电换能器、声表面波器件、光波导器件、全息存储器件、传感器件和隔离器、循环器件等各方面的用途.

§ 5.2 KN(铌酸钾)晶体[26]

铌酸钾($KNbO_3$)晶体,简称 KN 晶体. 此种晶体具有优异的二次谐波发生性能和光折变性能,在激光倍频和光折变研究领域内倍受人们的重视. 近年来,又发现 KN 具有优异的压电特性,其声光 Q 值比 LN 晶体和石英(α-SiO_2)晶体的都要高一个数量级以上.

KN 晶体属于钙钛矿型结构化合物,K^+离子位于 ABO_3 型化合物中 A 格位,而 Nb^{5+}离子处于 B 格位. KN 晶体是在 1949 年被人发现的一种铁电体,这种晶体自高温到低温经历着从立方(相变温度为 1050℃)→正方(相变温度为 435℃)→斜方(相变温度为 215℃)→三方(相变温度为 −10℃)等多次相变. 立方相为非铁电相,而其三种相都是铁电相,所有这些相变全都是一级相变,而且在相变过程中都有温度滞后现象发生. 由于生长 KN 单晶要经历两次相变,因此,生长较大尺寸的单畴晶体相当困难. 当前,最大单畴体积多限制在 $1\sim2cm^3$. 当 KN 晶体中掺入 Fe,Rb 等离子后,可获得更好的光折变效应,提高了光伏特记录灵敏度.

KN 晶体的激光损伤阈值不高,约为 $350MW/cm^2$,故 KN 晶体作为频率转换材料,只能用在低功率激光,特别是半导体激光器发射的毫瓦级激光的倍频领域更为适宜. 而 KN 晶体的倍频系数很大(当 $\lambda=825nm$ 时,$d_{33}=33.3pm/V$,$d_{32}=20.5pm/V$,$d_{31}=16.1pm/V$). 由于倍频转换效率与基频波输入功率的平方成正比,对于像 BBO,LBO 甚至 KTP 这些晶体来说,都不能胜任毫瓦级输入的频率转换,而 KN 晶体对毫瓦级激光的转换效率比 KTP,BBO 等晶体要高 出 3 至 4 个数量级.

5.2.1 KN 晶体结构[27]

$KNbO_3$ 晶体属于扭曲钙钛矿($CaTiO_3$)型结构的铁电体. 在室温下,KN 晶体属于斜方晶系,点群为 C_{2v}-$mm2$. 在钙钛矿结构

中，Ca^{2+}和O原子共同构成近似立方最紧密堆积，Ca^{2+}周围有12个O原子，每个O原子被4个Ca^{2+}离子所包围，Ti^{4+}占据着由Ti，O构成的TiO_6八面体中心，$CaTiO_3$晶体结构模型示意图如图5.6所示.

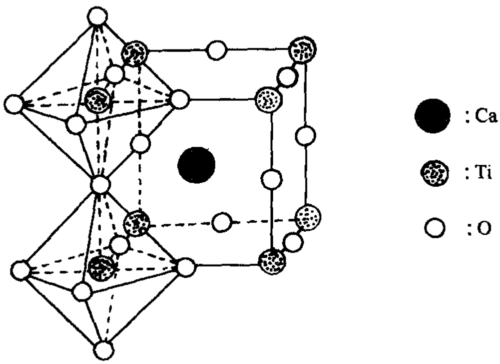


图5.6 钙钛矿($CaTiO_3$)晶体结构模型示意图.

钙钛矿($CaTiO_3$)晶体属于ABO_3型三元化合物，构成钙钛矿型结构的先决条件是A原子较大，B原子较小，因此，A^{2+}和O^{2-}两种离子可一起按立方最紧密堆积排布，较小的正离子B则填充在它们堆积的八面体空隙中.从晶体结构来看，只有当参与晶体结构的各个离子半径满足一定关系时，在遵守电价规则条件下，才能形成理想的钙钛矿型结构.在$CaTiO_3$型结构中，离子A，B，O的半径R_A，R_B，R_O间应存在着下列关系：

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O).$$

事实上，这一理想关系式勿需严格地满足，只要满足以下条件：

$$R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (0.8 < t < 1)$$

就可形成钙钛矿型晶体.t称为容忍因子，它说明离子晶体中离子间的相对大小，对其结构的影响是十分显著的.

$KNbO_3$晶体的容忍因子$t=1.02$.

理想的$CaTiO_3$型结构属于立方晶系，但有许多属于这种结构的晶体扭曲为正方($BaTiO_3$晶体)、斜方甚至成单斜晶系晶体，

这种扭曲与晶体的压电、热释电和非线性光学性质有着密切的关系，这种扭曲的 $CaTiO_3$ 矿型结构晶体，现已成为一种十分重要的功能晶体材料.

5.2.2 KN 和掺质 KN 晶体生长[28~35]

1. KN 晶体生长　1988 年，Günter 等从含量为 52.53mol% 的 K_2O 和 47.48mol%的 Nb_2O_5 的熔体中，直接提拉生长出 $KNbO_3$ 晶体，籽晶取向为[110] 方向，提拉速度为 0.15～0.3mm/h，几天时间，生长出的梨状透明晶体的尺寸为 15mm×20mm×40mm.

1987 年，Fluckiger 和 Arend 等首次采用提拉法生长出 Fe：$KNbO_3$单晶.

早在 20 世纪 70 年代沈德忠等采用改进的熔体泡生法来生长 KN 晶体，泡生法生长 KN 晶体的原理如图 5.7 所示.

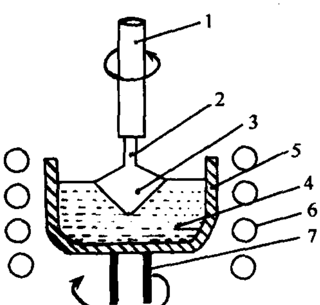


图 5.7　晶体泡生法示意图.

1. 籽晶杆；2. 籽晶；3. 晶体；4. 熔体；5. 铂坩埚；6. 加热器；7. 转动装置.

生长 KN 晶体所用原料为高纯的 K_2O 和 Nb_2O_5，烧结原料的温度为 1200℃左右.

KN 晶体实属于难生长的晶体之一，其中有晶体着色、开裂、多畴等问题.

KN 晶体难生长的主要原因，其一是采用熔体泡生法生长 KN 晶体时，从新配制的原料中生长出的头几块晶体总是带蓝色的，蓝色 KN 晶体对可见光的透过率差，也不能极化为单畴晶体，实际上等于废品. 其二为 KN 晶体从生长温度（1050℃）降至室温过程中，要经历两次相变，即 1050℃（立方）→435℃（正方）→215℃（斜方）. 相变后晶体便变为多畴，复杂的畴壁应力往往使生成的 KN 晶体发生开裂，很难获得完整不开裂的单晶体. 经过多年而系统地研究结果表明：延长晶体

原料的热炼时间，可以除去晶体的蓝色，即从新配制的原料中生长出的第一块 KN 单晶状是不带蓝色的透明晶体，并极大地缓解了晶体在经过相变温度时的开裂，同时，只要不是永久性开裂的裂纹，都可以通过极化处理而消除. 现原晶生长成功率大于 50%，晶体尺寸一般在 50mm×50mm×15mm 左右. 这样大小的 KN 单畴晶体，用来制作由半导体激光发射的毫瓦级激光倍频器，特别是制作 860～430nm 和 980nm→490nm 的非临界相位匹配蓝色倍频器，可以满足使用的要求.

2. *掺质 KN 晶体生长* KN 晶体不仅是倍频系数很大的晶体，同时也是一种性能优异的电光材料，它的电光系数：$\gamma_{42}=380\text{pm/V}$，除 $BaTiO_3$ 晶体外，在无机氧化物晶体中是最高的. 由于 KN 晶体的介电常数(ε)比 $BaTiO_3$ 晶体的小得多，相比之下，KN 晶体的光折变品质因子 $\dot{Q}(=n^3\gamma/\varepsilon)$最高. KN 晶体的光折变品质因子与其他几种光折变晶体的比较列入表 5.1.

表 5.1 几种光折变晶体的品质因子的比较

晶体	KN	LN	LT	$BaTiO_3$	SBN	GaAs	BSO
Q 值	19.3	10.3	7.3	6.3	4.8	4.7	1.5

$\dot{Q}=n^3\gamma/\varepsilon$：$n$：晶体的折射率，$\gamma$：电光系数，ε：介电常数. 因此，人们拟通过对 KN 晶体进行掺质的办法，来探索性能更为优异的新型的光折变晶体材料.

(1) Fe：KN 晶体. 1990 年前后沈德忠等采用改进的熔体泡生法生长了 Fe：KN 晶体，在高纯原料(K_2O，Nb_2O_5)中加入适量的 Fe_2O_3，晶体生长工艺技术与生长纯 KN 晶体是一样的. 因为 Fe 离子在熔体中的平衡分凝系数很小(约为 0.03～0.035)，但随着 Fe^{3+}在熔体中的浓度的增加而有所增大，故在烧结原料时，烧结温度约为 1300℃. 为了使 Fe^{3+}在熔体中分布均匀，可旋转坩埚，这样便可避免因 Fe 在坩埚底的凝聚而使其损坏等弊端出现. 用泡生法生长晶体，晶体是浸泡在熔体中，如果熔体液面的温度低于晶体的凝固点，则晶体便生长. 随着晶体的长大，晶体内排斥到生长界

面的掺质便逐渐增多，此时，搅拌效应相应加快，使生长界面凝聚的掺质迅速进入熔体. 若使用直径为 12cm、深为 9cm 的铂金坩埚，可容纳较多的熔体，假定熔体重量为 4kg，生长出来的 Fe：$KNbO_3$ 晶体尺寸约为 40cm × 40cm × 15cm. 用泡生法生长的 Fe：$KNbO_3$晶体具有较复杂的畴结构，经极化处理后，便可变为单畴晶体. 同时在应用时，应将晶体中的 Fe^{3+} 离子还原成 Fe^{2+} 离子，为此，可将极化后的单畴晶体进行还原处理，以便增强晶体的光折变灵敏度. 掺 Fe：KN 晶体在室温下具有自泵浦相位共轭效应，在特殊设计的光路下，Fe：KN 晶体的自泵浦共轭反射率高达 70%，而纯的 KN 晶体的自泵浦相位共轭反射率仅为 26%.

(2) Rb：KN 晶体. 光折变晶体材料要在光信息处理、光计算等领域中得到实际应用，一个至关重要的要求是这种材料要有足够快的响应速度，因为响应速度决定了器件的速率. 广泛使用的光折变晶体，诸如：$BaTiO_3$，LN 和 SBN 等晶体在光强为 $1W/cm^2$ 时，响应时间都只有秒数量级，远不能满足信息处理等方面应用要求. 半导体光折变晶体，诸如：GaAs，Gap 等晶体，有很快的响应速度（μs 量级），但它们的耦合常数太小，因此研制具有足够大的增益常数又具有足够快的响应速度光折变晶体材料，一直是光信息处理领域的重要的研究课题.

光折变材料的响应速度与该材料的光折变品质因子 $Q(=n^3\gamma/\varepsilon)$成正比，在目前已知的无机氧化物光折变晶体中，KN 具有最大的光折变 Q 值，此预示着该晶体应具有较快的响应速度. 早在 1987 年 Günter 等在 Fe：KN 晶体上进行了光折变二波耦合实验，获得短到 $100\mu s$ 的响应时间（$\lambda=488nm$，$I=1W/cm^2$），但掺 Fe 的 KN 晶体只有在进行还原处理后，将其中的 Fe^{3+} 离子还原成 Fe^{2+} 离子后，才能有如此快的响应特性. 而经过还原处理后的 Fe：KN晶体，其光学均匀性遭到了损伤，从而导致 Fe：KN 晶体在光学信息处理领域中失去了广泛的应用价值.

生长 Rb：KN 晶体，由于 Rb^+ 为一价阳离子，不需要进行还原处理，这样晶体的光学均匀性就避免了受还原处理的破坏. 但

Rb：KN 晶体是否具有快的时间响应呢？

采用改进的熔体泡生法生长了优质较大尺寸的 Rb：KN 晶体，晶体生长工艺技术同生长 KN 晶体类同，只是在配料中加入少量的 Rb_2CO_3 作为掺质. 生长出的 KN：Rb 为多畴晶体，通过极化处理可变成单畴晶体，晶体尺寸可达到 40mm×40mm×20mm.

所谓光折变时间响应特性，是指当带有信息的光聚射到光折变晶体上后，该晶体将以多快的速度建立起与信息相当的折射率变化条纹；而当入射光消失后，建立的折射率条纹又会以多快的速度消失. 经测量发现，Rb：KN 晶体的光折变响应时间存有快慢两种成分，快成分约占 70%；慢成分约占 30%，在用波长为 514.5nm，总强度为 $1W/cm^2$ 的光写入时，快成分约为 2ms，光强超过 $5W/cm^2$ 时，可达到亚毫秒的时间响应.

5.2.3 KN 晶体的主要性质[36~42]

光性：负光性双轴晶，$2V_z=113°(\lambda=532nm)$.

对称性：点群：C_{2v}-$mm2$.

晶胞参数：$a=5.697Å$，$b=3.971Å$，$c=5.722Å$.

熔点：1050℃.

密度：$4.62g/cm^3$.

硬度：5 Mohs.

透光波段：0.4～4.5μm. 不潮解，化学性能十分稳定.

折射率如下表所列：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.488	2.2263	2.3519	2.4178
0.515	2.2112	2.330	2.3945
0.532	2.2030	2.3229	2.3819
0.633	2.1685	2.2803	2.3299
1.064	2.1189	2.2199	2.2512

坐标轴指定：$x,y,z \rightarrow c,a,b$.

折射率色散关系公式如下：

$$n_x^2 = 1 + \frac{3.38361\lambda^2}{\lambda^2 - 0.03448},$$

$$n_y^2 = 1 + \frac{3.79361\lambda^2}{\lambda^2 - 0.03877},$$

$$n_z^2 = 1 + \frac{3.93281\lambda^2}{\lambda^2 - 0.04886}.$$

根据 KN 晶体点群对称性 C_{2v}-$mm2$，倍频系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

根据 Kleinman 近似条件

$$d_{31} = d_{15}, d_{32} = d_{24}, d_{33},$$

所以共有 3 个独立的倍频系数

$d_{31} = -11.9\text{pm/V}, d_{31}/d_{36}(\text{KDP}) = 31,$

$d_{32} = 13.7\text{pm/V},$

$d_{33} = -20.6\text{pm/V}.$

相位匹配角：SHG 可达到最佳相位匹配，在室温下，可实现 90°非临界相位匹配，既可实现角度匹配，又可实现温度匹配，相位匹配温度为 181℃.

有效非线性光学系数：

xy 平面：$d_{ooe} = d_{32}\sin\varphi,$

yz 平面：$d_{eeo} = d_{32}\sin^2\theta + d_{31}\cos^2\theta,$

xz 平面：$\theta < V_z : d_{ooe} = d_{31}\cos\theta,$

xz 平面：$\theta > V_z : d_{eoo} = d_{oeo} = d_{31}\cos\theta.$

激光损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(\times 10^6 W \cdot cm^{-2})$
0.532	10	150—180
0.86	CW 辐射	$>8.5\times 10^{-4}$
1.064	10	150～180

线性吸收系数 $\alpha[cm^{-1}]$：10(λ=0.39μm)；<0.05(λ=0.42μm).

电光系数 $\gamma_{ij}[m/V]$：$\gamma_{42} = 380\times 10^{-12}$m/V，$\gamma_{33} = 60\times 10^{-12}$m/V，$\gamma_{51} = 1.05\times 10^{-12}$m/V，$\gamma_{13} = 2.8\times 10^{-12}$m/V，$\gamma_{23} = 1.3\times 10^{-12}$m/V.

介电常数

$$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0 \approx 120, \varepsilon_{22}^{T}/\varepsilon_0 \approx 1200, \varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 \approx 40.$$

KN 晶体与其他几种倍频晶体对毫瓦级激光倍频性能的比较列入表 5.2 中.

表 5.2　KN 晶体与其他几种倍频晶体对毫瓦级激光倍频性能比较[26]

晶体	$\rho/(°)$	La/cm	$Rel \cdot d_{\text{eff}}^2 L_a^2/n^3$	θ, φ_m
KTP	2.7	0.11	1.5×10^{-3}	53°,45°
$LiIO_3$	4.6	0.066	1.7×10^{-4}	56°
BBO	3.4	0.089	1.5×10^{-4}	25°,30°
KN(角度匹配)	0.85	0.36	0.44	90°,60°
KN(NCPM)	0	0.5	1	90°,90°
PPLN (周期极化)	0	0.5	1.6	90°

表中:ρ 为离散角;La 为孔径长度;θ,φ 分别为相位匹配角.

$Rel.\ d_{\text{eff}}^2 L_a^2/n^3$ 为相对转换效率(n 为折射率).

由表 5.2 中可见,KN 晶体对毫瓦级激光的转换效率比 KTP,BBO 等晶体要高出 3 至 4 个数量级.占有绝对优势.

kN 晶体的光折变品质因子 Q 值与其他一些光折变晶体的比较如下表所列:

晶体	$KNbO_3$	$LiNbO_3$	$LiTaO_3$	$BaTiO_3$	$SrBaNb_2O_6$	GaAs	$Bi_{12}Sib_{20}$
Q 值	19.3	10.3	7.3	6.3	4.8	4.7	1.5

5.2.4　KN 晶体的主要用途

KN 晶体是一种多功能晶体材料,具有较广泛的用途.

(1) KN 晶体作为激光倍频材料主要用于低功率,特别是半导体激光器发射的毫瓦级激光倍频,这是其他一些常用的非线性光学晶体所无法比拟的,诸如 KTP,BBO 等晶体,KN 晶体的激光转换效率是最高的.

(2) KN 晶体的电光系数相当大,可用来制作电光调制器和电光偏转器等.

(3) KN 晶体的光折变品质因子 $Q(=n^3\gamma/\varepsilon)$ 在现有的光折变晶体中居于首位. Fe：KN 晶体经退火后，在室温下可实现自泵浦相位共轭、实时信号处理等. 自泵浦相位共轭反射率高达 70%，响应时间小于 3ns. 两波耦合能量的转换效率达 90%左右.

(4) KN 晶体具有大的机电耦合系数. 大的机电耦合系数对制备宽带表面波滤波器、宽带电压控制振荡器、高效表面波器件、低插入损耗延迟线、非线性表面波器件及制备与半导体材料组合的高增益表面波放大器等器件来说，是一个非常重要的参数. 因此，KN 晶体在压电换能器. 声表面波，体表面波等是一种优选的材料.

KN 晶体的特点：KN 晶体的非线性光学系数很大. 电光品质因子. 光折变品质因子以及压电性能等都很好，而且不潮解、耐一般酸碱，化学稳定性良好，晶体生长速度比 KTP，DKDP，BBO，LBO 晶体的都快. 但也有不足之处的方面：KN 晶体的折射率随温度的变化较大，致使其相位匹配随温度而变化，从而作 SHG 材料来使用时，影响到倍频光输出的稳定性；KN 晶体的激光损伤阈值较低，不能在大功率激光系统中应用；KN 晶体的光谱带宽也较窄. KN 晶体生长时要经历两次结构相变，相变后变为多畴晶体，复杂的畴壁应力，往往使晶体易于开裂. 欲获得结构完整较大尺寸的单畴晶体是比较困难的，而且晶体的极化、定向加工等工艺技术也存在着一定的难度.

§5.3 KLN(铌酸钾锂)晶体[43～46]

铌酸钾锂($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$)晶体，简称 KLN 晶体.

由非线性光学晶体对半导体激光器输出的近红外光倍频，便可得到波长短的蓝绿激光，此蓝绿色激光在光通讯、光计算和激光医疗等方面有广泛的应用前景，也是国际上蓝绿光应用研究的一个热点，是全固化半导体激光器研究的重要方向. 近红外半导体激光器已经有各种功率的成熟的商业产品，因此寻找合适的倍频晶

体材料，是实现蓝绿激光应用的关键. 对近红外半导体激光直接倍频的材料主要是KN晶体，但KN晶体的铁电畴不稳定，当温度超过40℃或受到机械振动时会变为多畴结构，需重新极化才能使用. KLN晶体是完全填满型的钨青铜型结构，铁电畴结构稳定，没有光折变所引起的光损伤，倍频系数约为KTP晶体的3倍，在室温下可实现非临界相位匹配，机械性能好，可稳定地实现790～980nm半导体激光倍频，获得蓝绿激光输出，可以说KLN晶体是一种低损耗、高性能的非线性光学晶体.

5.3.1 KLN晶体生长

KLN晶体结构较复杂，晶体在生长后的降温过程中有铁电相-顺电相相变，同时，该晶体是一种固熔体晶体，用传统的熔体提拉法或坩埚下降法生长的KLN单晶，常常由于组成和结构特性的改变而引起开裂，大大地限制了其实际应用. 采用低拉速的电阻加热提拉技术，可以获得具有良好的非线性光学性质的KLN晶体.

将纯度为99.99%的 Li_2CO_3，K_2CO_3 和 Nb_2O_5 固体粉末在300℃左右烘烧5h，除去其中的水分，然后按 Li_2CO_3 ∶ K_2CO_3 ∶ Nb_2O_3 = 23 ∶ 30 ∶ 47(mol%)比例称取晶体生长所需的原料，经充分研磨混合均匀后，用液压机将其压制成直径为40mm的块料，放入Pt坩埚中，在熔点(1100℃)附近熔化，恒温数小时，然后用籽晶测试法调整熔体表面温度接近固液平衡温度，在该平衡温度下籽晶，籽晶取向为[100]或[001]方向，合适的引上速度为0.3mm/h，坩埚和籽晶沿相同方向旋转，坩埚转速为20r/min. 籽晶转速为30r/min. 沿[100]方向生长的KLN晶体为正方体；沿[001]方向生长的晶体外形为棱柱体. 晶体尺寸一般长为15～20mm，宽为4～12mm，厚为4～7mm，从 Li_2O 含量为20～26mol%熔体中可生长出全透明的KLN晶体.

采用籽晶和坩埚同向旋转技术，使在不改变籽晶和坩埚的相对旋转速度，以保证生长界面形状不发生翻转情况下，使熔体强迫对流加快，减少固液界面的边界层厚度，改善界面生长基元的输运

行为，有效地改善了组分离子浓度的均匀性，同时减少晶体的结构应力，有利于克服晶体开裂，提高了晶体的光学质量.

5.3.2 KLN 晶体的主要性质

光性：负单轴晶.

点群：C_{4v}-4mm；空间群：C_{4v}^{2}-$P4bm$.

晶胞参数：$a=b=1.25685\pm0.00001$nm，

$c=0.40258\pm0.00001$nm.

"完全填满"的四方钨青铜型结构.

表 5.3 室温下 KLN 晶体的非线性光学性质同其他几种晶体的比较[46]

晶体	倍频系数 /(pm·V^{-1})	折射率 λ/nm	透光波段 /μm	损耗系数 α/cm^{-1}	性能指数	
					d^2/n^3	$d^2/(n^3d^2)$
KLN	$d_{31}=14\pm2$	2.230(820)	0.35～5.0	0.4±0.1	17.7	110.63
KN	$d_{32}=20.5\pm0.3$	2.277(860)	0.36～4.0	1.5	33.9	15.07
LN	$d_{31}=6.5$	2.230(1064)	0.4～5.0	0.11～0.42	3.81	21.60
KTP	$d_{31}=6.5$	1.830(1064)	0.35～5.0	0.3～0.8	6.9	10.87
KDP	$d_{36}=0.46\pm0.04$	1.439(1064)	0.21～1.5		0.007	

5.3.3 KLN 晶体的主要用途

(1) 可实现 790～980nm 半导体激光的倍频输出.

(2) 它能够在室温下对 890～952nm 的调谐钛宝石激光的非临界相位匹配的二倍频，可获得蓝绿激光输出. 可在光通讯、激光医疗仪器等方面获得应用.

§5.4 KTN(钽铌酸钾)晶体[47～51]

钽铌酸钾[K(Ta·Nb)O_3] 晶体简称 KTN 晶体. $KNbO_3$ 和 $KTaO_3$ 晶体都具有钙钛矿($CaTiO_3$)型结构，两者具有相似的晶格参数，可生成钽铌酸钾[K(Ta·Nb)O_3,KTN] 固溶体，KTN 晶体的相变顺序和 $KNbO_3$ 晶体的是一样的，从高温到低温依次经历：

立方(O_h-$m3m$)→正方(C_{4v}-$4mm$)→斜方(C_{2v}-$mm2$)→三方(C_{3v}-$3m$)多次相变.在室温下,立方 $KNb_{0.37}Ta_{0.63}O_3$ 晶体的相变温度 $T_c=20℃$,正方 $KNb_{0.4}Ta_{0.6}O_3$ 晶体的相变温度 $T_c=40℃$,相变温度随着固溶体的组成 Ta/Nb 含量之比的变化而变化.

钽铌酸钾(KTN)晶体是最早发现的光折变晶体之一,它具有非常大的电光系数,并具有较大的光电导率,通过控制晶体中 Ta/Nb 含量之比可生长出一系列 KTN 晶体,通过这种手段可调制晶体的电光与光电导性质.在光折变应用中,KTN 晶体有广阔的应用前景.长期以来,由于很难生长出高质量大尺寸的 KTN 晶体,因此,使 KTN 晶体在应用方面没有引起人们足够的重视.1992 年,山东大学晶体材料研究所采用熔盐提拉法,并设计了三温区溶质输运法,成功地生长出优质较大尺寸的 KTN 晶体,并通过掺 Fe 提高了该种晶体的光折变性能.生长出来的晶体尺寸达 35mm×35mm×15mm,这种晶体属正方相高掺 Fe∶KTN 晶体,后经过极化处理,使该晶体变成了良好的单畴晶体.首先用二波耦合方法研究了 Fe∶KTN 晶体的光折变性质,增益系数达 $20cm^{-1}$,响应时间为 2.4s,并制成了自泵浦相位共轭器,自泵浦共轭反射率高于 55%.

光折变有关参数:

折射率:$n_i=2.35$,

介电常量:$\varepsilon_{ij}=270$,

电光系数:$\gamma_{ij}=400pm/V=400\times10^{-12}m/V$.

§5.5 BNN(铌酸钡钠)晶体

铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)晶体[6](简称 BNN 晶体)是应用最早的一种激光变频材料,也是最早发现的具有光折变效应的晶体材料之一.BNN 晶体的结构属于钨青铜型结构,简称 TB 型结构,化学通式为 $A_xB_{10}O_{30}$,A 为一、二、三价的正离子,B 为 Nb,Ta,Ti,W 等正离子,根据 x 的不同,可有单斜、斜方、正方、六方和立方结

构的晶体.

1967 年,相继发现了一些 TB 型结构的碱金属和碱土金属铌酸盐晶体,诸如铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)、铌酸锶钡($Sr_{1-x}Ba_xNb_5O_6$)、铌酸钾锂($K_3Li_2Nb_5O_{15}$)、铌酸锶钾($Sr_2KNb_5O_{15}$)、铌酸锶钠($Sr_2NaNb_5O_{15}$)等晶体,这些晶体的结构都属于钨青铜型结构,这种结构型晶体是非线性光学材料的一个重要研究领域. TB 型结构都是 NbO_6 八面体作为骨架堆积起来的,如图 5.8 所示.

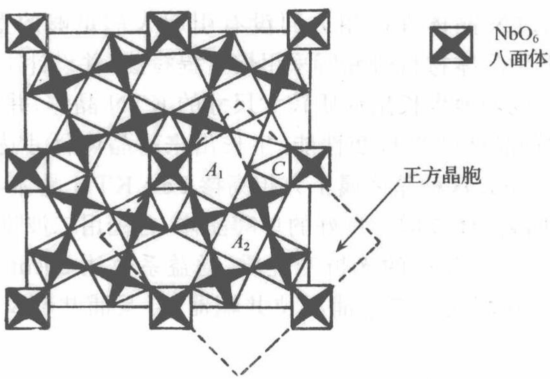


图 5.8 TB 型晶体结构在(001)面上的投影.

NbO_6 八面体在堆积过程中,NbO_6 八面体之间有三种不同的空隙位置,A_1 空隙最大 A_2 次之,C 为最小,而 NbO_6 八面体中心的 Nb 原子,又因所处位置对称性不同,可区分为 B_1 和 B_2 两种,若从正方晶系晶体的晶胞来看,这种结构包括了 4 个 A_1 位置,2 个 A_2 位置,4 个 C 位置,2 个 B_1 位置和 8 个 B_2 位置以及 30 个氧原子. 在具有这种结构的晶体中,A_1,A_2,C,B_1,B_2 位置都可填充价数不同的阳离子,或部分空着. 对于铌酸钡钠晶体而言,B_1,B_2 为 Nb^{5+} 离子填充了各个氧八面体的中心,A_1 位置为 Ba^{2+} 离子所填满,A_2 位置为 Na^+ 离子所填满,C 位置空着,这种填充方式称为填满型钨青铜型结构,每个晶胞中包含有两个 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 化学式.

BNN 晶体在室温下，具有斜方晶系的结构，点群为：C_{2v}-$mm2$，铁电相居里点温度为 560℃，在 300℃以上时，其结构由斜方铁电相转变为正方铁电相，点群转变为 C_{4v}-$4mm$，当温度高于 587℃时，其结构转变为非铁电相，这时的点群为 D_{4h}-$4/mmm$，无非线性光学效应.

5.5.1 BNN 晶体生长[52]

BNN 晶体的熔点为 1450℃，这种晶体一般采用熔体提拉法来生长. 晶体原料为高纯的含钡和钠的硝酸盐或碳酸盐和 Nb_2O_5，化学计量比配料为 $BaCO_3 : Na_2CO_3 : Nb_2O_5 = 4 : 1 : 5$，$BaO$-$Na_2O$-$Nb_2O_5$三元体系相图如图 5.9 所示[53]. 提拉 BNN 晶体时必须在固溶体区域内进行提拉，偏离化学比的固液同成分熔化组成为 7.2Na_2O-42.2BaO-50.6Nb_2O_5.

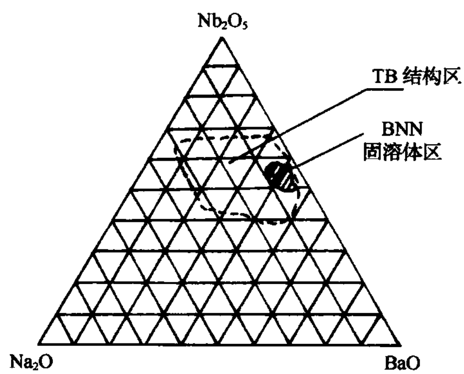


图 5.9　BaO-Na_2O-Nb_2O_5 三元系相图.

熔体提拉法生长 BNN 晶体时，加热源可为高频炉或电阻炉，采用铂金坩埚盛料，晶体生长可在氧气或直接在大气下进行.

在 BNN 晶体的生长过程中，如采用的工艺不当，晶体容易炸裂和在垂直于[001] 或[100] 生长方向易出现折射率不均匀的生长条纹.

采用熔体提拉法所生长出来的 BNN 晶体为多畴晶体，晶体

在应用时需要单畴化，单畴化的实验条件为：银电极、温度为550℃左右，沿晶体 c 轴方向施加电场为 50～100V/cm^2，通过晶体的电流应在 0.5mA 以下，极化后，晶体样品带电冷却至室温，晶体便由多畴变为单畴.

若将 BNN 晶体的 Ba 和 Na 原子用碱金属或碱土金属原子部分地或全部的取代，可以使晶体的某些性能得到改进，例如：以 K^+ 离子部分取代 Na^+，或以 Li^+，K^+ 和 Sr^{2+}，Pb^{2+} 全部取代 Na^+ 和 Ba^{2+} 离子，则可得到一系列电光与光折变晶体.

5.5.2 BNN 晶体的主要性质[36,54～58]

颜色：无色透明或稍带淡黄色.

光性：负光性双轴晶：$2V_z=13°$.

对称性：点群：C_{2v}-$mm2$.

透光波段：0.37～5.0μm.

折射率色散关系[$T=20℃$，λ：μm]

$$n_x^2 = 1 + \frac{3.9495\lambda^2}{\lambda^2 - 0.04038894},$$

$$n_y^2 = 1 + \frac{3.9495\lambda^2}{\lambda^2 - 0.04014012},$$

$$n_z^2 = 1 + \frac{3.6008\lambda^2}{\lambda^2 - 0.03219871}.$$

折射率的标准值列于下表：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.458	2.4272	2.4257	2.2921
0.448	2.3992	2.3979	2.2724
0.532	2.3679	2.3669	2.2501
0.633	2.3221	2.3215	2.2171
1.064	2.2573	2.2571	2.1694

坐标轴的指定：$x,y,z \to a,b,c$.

相位匹配角：可实现 90°相位匹配，而

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \qquad (\theta = 90°, \varphi = 90°, \text{沿 } y \text{ 轴}),$$

$$d_{eff} = d_{32} \qquad (\theta = 90°, \varphi = 0°, 沿\ x\ 轴).$$

非线性光学系数：

$$d_{31} = d_{32} = -40d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2) = -1.32 \times 10^{-11}\text{m/V},$$

$$d_{33} = -50(\alpha\text{-SiO}_2) = -1.82 \times 10^{-11}\text{m/V},$$

$$d_{31} = -1.46 \times 10^{-11}\text{m/V}.$$

激光损伤阈值

$$I = 3 \times 10^6\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (\lambda = 1.06\mu\text{m}, \tau_p = 10\text{ns}),$$

$$I = 10^4\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (\lambda = 0.532\mu\text{m}, \tau_p = 10\text{ns}).$$

激光转换效率. 可将 Nd：YAG 激光器所发出的波长为 1.06μm 的近红外光，以 100%效率转换为波长 0.532μm 的绿光；

电光系数(γ_{ij})：$\gamma_c^\sigma = 0.35 \times 10^{-10}$m/V （测量温度 25℃），

$\gamma_{33}^\sigma = 0.48 \times 10^{-10}$m/V.

半波电压(V_π)：1570V.

相对介电常量：$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$：51.

表 5.4 几种 BNN 结构型电光晶体性能比较一览表

晶　体	测量温度 /℃	半波电压 V_π/V	电光系数(γ_{ij}) ($\times 10^{-10}$m/V)	相对介电常量 ($\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$)
BNN	25	1570	0.36	51
$K_{0.8}Na_{0.2}Ba_2Nb_5O_{15}$	25	1410	0.40	85
$KSr_2Nb_5O_{15}$	25	500	1.3	430
$Sr_4KLiNb_{10}O_{30}$	25	200	2.6	1200
$Pb_2KNb_5O_{15}$	室温	670(a 轴) 900(c 轴)	$\gamma^\sigma(a) \sim 0.71$ $\gamma^\sigma(b) \sim 0.53$	1450

线性吸收系数(α)列于下表：

λ/μm	α/cm^{-1}
0.53	0.04
1.064	0.002

对于 BNN 晶体来说，光诱导折射率的变化很小(10^{-5})，光折变灵敏度相当低，因些，BNN 晶体一般不作为光折变材料.

5.5.3 BNN 晶体的主要用途

BNN 晶体可用于制作激光倍频器、参量振荡器、电光调制器与偏转器，并适用于制作高频超声换能器等.

§5.6 SBN(铌酸锶钡)晶体

铌酸锶钡($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$)晶体[27]，简称 SBN 晶体. 对于 SBN 晶体来说，当 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 时，SBN 晶体呈正方钨青铜型结构，晶体的对称性：点群为 C_{4v}-$4mm$；空间群为 C_{4v}^2-$P4bm$，晶胞参数为 $a=12.430\,Å$，$c=3.941\,Å$. 正方钨青铜型化合物的结构通式为 $A_1A_2B_{10}O_{30}$，其共同特点是，晶胞中含有 10 个共顶点的 (BO_6) 八面体，形成了 10 个空位，其中有 2 个 A_1 空位，4 个 A_2 空位，4 个 C 空位. A 位未充满的结构称为非充满型，A 位充满的结构，称为充满型. 对于 SBN 晶体而言，Nb 原子占据 B 位置，以形成 NbO_6 八面体，Sr 原子占据 A_1 位置，而 A_2 位置为 Sr 和 Ba 原子共同占有，C 空位全部空着，在晶格位置中 A 位置只填充了 5/6，这是因为 SBN 晶体结构属于非充满型的缘故. 由于 A 位置缺少原子占有，故 SBN 晶体易受光损伤. SBN 晶胞内共含有 5 个 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ 化学式分子，晶体为层状结构，晶胞参数随组成 x 值的变化而略有所不同.

SBN 晶体具有优良的非线性光学性能和相当大的电光系数，具有良好的光折变性能与优良的热释电效应. 因此，自 20 世纪 70 年代起，对此种晶体的研究受到了人们的重视. 在激光技术应用中，SBN 晶体所存在的最大问题是它的激光损伤阈值低，易受光损伤，而且所生成的晶体易于开裂，因此，它在应用中受到了一定限制.

5.6.1 SBN 晶体生长

SBN 晶体一般采用熔体提拉法生长[59]. SBN 晶体的一个显

著的特点是，Sr 和 Ba 原子的原子数之比例在一定范围内可发生变化. $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$ 的膺二元体系相图如图 5.10 所示[60].

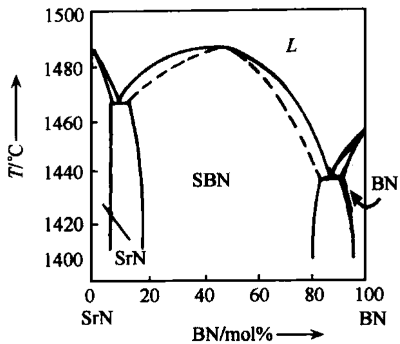


图 5.10 $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$ 膺二元系相图.

从图 5.10 中可看出，液相线与固相线非常靠近，在接近 50% $BaNb_2O_6$ 时，具有固液同成分熔化的熔点，在该组成的熔体中容易提拉出单晶. SBN 晶体的熔点为 1500℃左右，对于 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围内的 SBN 晶体均可以从其化学计量的熔体中提拉出单晶[67]. 通过调节熔体组成的比例，便可以改变生长出晶体的物理性能，从而使晶体达到使用的要求.

当生长 SBN 晶体时，若所采用的工艺技术不当，则易出现下述的缺陷：

(1) 沿晶体生长方向[001]，易出现一根棒状核心，该核心会严重地影响到晶体的光学均匀性.

(2) A_1，A_2 晶格位置中的 Sr，Ba 原子占有的无序性往往导致出现生长条纹，致使晶体的折射率不均匀.

(3) 晶体有开裂现象发生等.

5.6.2 SBN 晶体的主要性质[58,61~69]

密度：$5.4 \times 10^3 kg/m^3$.

Mohs 硬度：5.5.

光性：负光性单轴晶，$n_o > n_e$，透光波段：400～5000nm.

居里点温度：60～250℃（随 Sr/Ba 的比例而变化）.

折射率：

$$\begin{aligned} n_o &= 2.3144 \\ n_e &= 2.2596 \end{aligned} \quad (x = 0.75),$$

$$\begin{aligned} n_o &= 2.3123 \\ n_e &= 2.2734 \end{aligned} \quad (x = 0.50),$$

$$\begin{aligned} n_o &= 2.3117 \\ n_e &= 2.2987 \end{aligned} \quad (x = 0.25).$$

相对介电常量（$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$）

$$\varepsilon = \varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 118 \quad (x = 0.75),$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 450 \quad (x = 0.50),$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 3400 \quad (x = 0.25).$$

电光系数（γ_{ij}）

$$\gamma_c^\sigma = 1410 \times 10^{-12} \mathrm{m/V} \quad (x = 0.50),$$

$$\gamma_c^s = 1090 \times 10^{-12} \mathrm{m/V} \quad (x = 0.25),$$

$$\gamma_{33}^\sigma = 1380 \times 10^{-12} \mathrm{m/V} \quad (x = 0.25).$$

半波电压（V_π）

$$V_\pi = 1.34 \mathrm{kV} \quad (x = 0.75),$$

$$V_\pi = 0.25 \mathrm{kV} \quad (x = 0.50),$$

$$V_\pi = 0.037 \mathrm{kV} \quad (x = 0.25).$$

有关光折变参数

电荷类型：电子.

有效光折变电荷密度（N_{eff}）：10^{18}～10^{17}/cm^3.

迁移率（μ）－寿命（τ）积（$\mu\tau$）：(1.75～5.6)×10^{-10}cm^2/V.

暗电导（σ_d）：(0.14～2.65)×10^{-10}/(Ω·cm).

光伏效应的光折变灵敏度列于下表：

Ce : $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Nb_2O_6$	Ce : $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Nb_2O_6$
$S_{n_1}^{-1}$: 15mJ/cm^2	$S_{n_1}^{-1}$: (12～7.5)×10^3J/cm^2

$Ce:Ba_{0.4}Sr_{0.6}Nb_2O_6$	$Ce:Ba_{0.6}Sr_{0.4}Nb_2O_6$
$S_{n_2}^{-1}$：15mJ/cm^2	$S_{n_2}^{-1}$：(7.2～30)×10^{3}J/cm^2 $S_{n_1}^{-1}$：2.5～15mJ/cm^2 $S_{n_2}^{-1}$：1.6～6mJ/cm^2
存储时间 1h 至 1 个月	1h 至 17 个月

5.6.3 SBN 晶体的主要用途

SBN 晶体是一种性能优良的电光材料，可用来制作电光调制器，调制电压只有 30V（电场//c 轴）. 同时，它也是一种性能优良的热释电材料，可用来制作红外探测器，并可通过改变 Sr/Ba 原子比的方法来改进室温工作的探测性质. SBN 系列晶体还是一种光折变材料，可用来制作非相干/相干光学变换器、诱导相干光谐振器、多层光折变光栅、非线性向列型液晶光学双稳态、光学可寻址的光纤连接线、高增益相位共轭环形谐振器、光学开关、二、四波混频环自泵浦形相位共轭镜、扩散相转变全息记录等器件.

§5.7 改性的 SBN 晶体[62,70～77]

改性的 SBN 晶体是一类有发展前途的光折变材料，这些取代的 SBN 晶体同样地可用熔体提拉法生长. 1986 年，Rekuljic 研究了 Ce：SBN，Fe：SBN 两种晶体的光折变性能，同年，Neurgaonkai 研究了钨青铜型晶体的光折变性能；1988 年，Montgomery 研究了红外光波段内的 SBN，KNSBN 和 $BaTiO_3$ 晶体等的红外光响应时间和反射率；1989 年，陈焕矗等研究了钾钠铌酸锶钡[$(K_yNa_{1-y})_a(Sr_xBa_{1-x})_bNb_2O_6$] 晶体（简称 KNSBN 晶体）. 当 KNSBN 晶体掺入 Cu 原子时（Cu：KNSBN）便成为一种性能优异的光折变晶体，可制成自泵浦相位共轭器（SPPCM），同 Ar 离子激光器（λ=514.5mm）所获得的猫式自泵浦相位共轭反射率高达 65%，并已稳定地生长出优质大尺寸 Cu：KNSBN 晶体.

光折变晶体的自泵浦相位共轭器是完备式器件，这种器件具有结构紧凑、相位共轭光束质量好等特点，目前已用在光学信息处理、激光谐振腔、激光器模式锁定、光刻、相位共轭干涉仪等领域. KNSBN 晶体具有衍射效率高、响应快、晶体容易生长、加工成品率高、用它所制成的器件结构简单、成本低等优点，是一种有应用前景的光折变材料之一.

表 5.5　目前比较好的光折变材料的自泵浦相位共轭性能

参数类型 / 波长 / 材料	514.5nm			632.8nm			720nm		
	$R/\%$	T/s	I/mW	$R/\%$	T/s	I/mW	$R/\%$	T/s	I/mW
KNSBN : Cu	68	0.2	210	62	25	50	—	—	—
KNSBN : Ce	46	15	150	84.3	60	60	—	—	—
KNSBN : Co	73	20	180	—	—	—	—	—	—
$BaTiO_3$	72	15	120	60	~70	70	80	25②	28
$KNbO_3$: Fe①	74.8	80③	—	—	—	—	—	—	—

R 为反射率；T 为响应时间；I 为入射功率.

① 利用环形腔的原理. ② 为建立时间. ③ 波长为 488nm.

几种改性的 SBN 晶体的光折变有关参数与其他晶体的比较见表 5.6.

表 5.6　几种改性的 SBN 晶体的光折变参数

晶　体	光折变灵敏度/$(cm^2 \cdot J)^{-1}$	电光系数/$(\times 10^{-12}$ m/V)	耦合系数/cm^{-1}	光学性质		响应时间		
				γ_{ij}/ε	$\frac{n^3\gamma_{ij}}{\varepsilon}$	二波和四波混频响应时间/ms	快光响应时间/ms	自泵浦响应时间/s
Ce : SBN : 60	10^{-5}	$\gamma_{33}=420$	≥13	0.522	6.26	≥50	0.25	
Ce : SBN : 70	10^{-5}	$\gamma_{33}=1400$	≥11	0.467	5.60	≥120	0.6	8.3
Ce : KNSBN	10^{-5}	$\gamma_{51}\geqslant 400$	≥10			≥100	0.6	8.3
Fe : SBN	10^{-3}	$\gamma_{33}=57$						
$KNbO_3$	10^{-3}	$\gamma_{51}=380$		0.4	4.2			
$BaTiO_3$	10^{-3}	$\gamma_{33}=97$		0.39	4.01			2.5

最近几年来，人们对光折变效应的记忆研究取得了较大的成果，诸如图像信号放大、全息存储、像色变换、人工智能等均取得不同程度的成果和进展. 当前，对光折变效应的晶体大多集中在钛酸

钡($BaTiO_3$)和 SBN 系列晶体上,对新型的快响应、高光损伤阈值的光折变晶体仍有待进一步的发现和研究.

二、钛酸盐晶体

钛酸盐晶体多属于钙钛矿型结构晶体,它的化学通式为 ABO_3,其中 A 代表一价或两价金属离子,B 代表四价或五价金属离子,如在 $BaTiO_3$ 晶体结构中,A 为两价 Ba^{2+} 离子,B 为四价 Ti^{4+} 离子. 从晶体结构来看,$BaTiO_3$ 晶体中氧原子形成以 Ti^{4+} 离子为中心的钛氧八面体,钛、氧离子均发生了相对位移;而 Ba^{2+} 离子处于 8 个以 Ti^{4+} 离子为中心的氧八面体间隙中. 钙钛矿型晶体结构见图 5.6.

§5.8 $BaTiO_3$(钛酸钡)晶体[25,27]

$BaTiO_3$ 晶体是一种性能优良的多功能材料,它是一种有代表性的铁电体,这种晶体同时还具有优良的压电、电光和非线性光学性能,当前它又是属于最适用的光折变晶体.

$BaTiO_3$ 晶体具有多重相变,$BaTiO_3$ 晶体发生相变时的有关情况见表 5.7.

表 5.7 $BaTiO_3$ 晶体相变时的有关情况

相	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	
状态	铁电	铁电	铁电	顺电相	
晶系	三方	斜方	正方	立方	六方
点群	C_{3v}-$3m$	C_{2v}-$mm2$	C_{4v}-$4mm$	O_h-$m3m$	D_{6h}-$6/mmm$
空间群	C_{3v}^5-$R3m$	C_{2v}^{14}-$Amm2$	C_{4v}^1-$P4mm$	O_h^1-$Pm3m$	P-$\frac{6_3}{mmc}$
相变温度/℃	−80	13	132	1460	

最近几年来,由于 $BaTiO_3$ 晶体具有较适用的光折变性质,因此在国际上,对生长优质大尺寸的 $BaTiO_3$ 晶体普遍受到了重视,同时对这种晶体的光折变性能研究也最为详尽.

$BaTiO_3$ 晶体是第一个被发现的铁电材料,也是第一个被认识

的光折变晶体. 一种好的光折变材料应该具有足够大的电光系数、尽可能高的光折变灵敏度、足够高的激光损伤阈值,并能够长出尺寸足够大的优质晶体等. 当前已知具有明显的光折变效应的晶体中,只有为数不多的几种晶体大致能满足上述要求,而以 $BaTiO_3$ 晶体的综合性能为较优. $BaTiO_3$ 晶体具有很大的电光系数(γ_{42})、极高的光折变灵敏度,在很低激光输入功率(毫瓦级)下就能观测到很强的光折变效应. 这种晶体还具有很高的激光损伤阈值等特性,因此,$BaTiO_3$ 晶体被人们公认为当前最适用的光折变材料之一.

1970 年,Townsend 和 Lamacchia[78]首次报道了 $BaTiO_3$ 晶体的光折变效应,简单的正弦全息图在波长 514.5nm 写入在熔体生长的 $BaTiO_3$ 样品中,而读出的波长在 632.8nm 处. 测量了全息图的作为几个实验参数的衍射效率与响应时间,并用模型解释了这些结果. 1972 年,Micheron 和 Bismuth[79]报道了掺 Fe 和 Ni 助熔剂生长的 $BaTiO_3$ 样品衍射效率测量结果,注意到 Fe 比 Ni 更为有效,并测定了最佳化 Fe 的浓度. 在 1972～1980 年间,除 Koch 等[80,81]在研究 $BaTiO_3$ 晶体光伏效应有所收获外,人们对这种晶体的其他光折变效应研究的收获很少. 在这个时期内大概是因为人们的注意力放在对 $LiNbO_3$,晶体的全息记忆应用上,而忽略了对缺少高光学质量的 $BaTiO_3$ 晶体的重视所造成的. 1980 年,Feinberg 等[82]和 Krätzig 等[83]阐明了 $BaTiO_3$ 晶体材料在光折变性能方面的应用,并测量了几种重要的材料参数. 由于人们重新对 $BaTiO_3$ 晶体的研究发生了兴趣,因此有大量的关于 $BaTiO_3$ 晶体的基本性质和应用的论文发表. 当前,人们对 $BaTiO_3$ 晶体的兴趣大多放在相位共轭谐振器和其他光折变性能的应用方面,但优质大块的 $BaTiO_3$ 单晶生长问题仍是研究工作的重要方面.

5.8.1 $BaTiO_3$ 和掺 Ce : $BaTiO_3$ 晶体生长

1. $BaTiO_3$ 晶体生长　自从 1954 年 Remeika 等[84]用 KF 作助熔剂的熔盐法首次生长出四方相 $BaTiO_3$ 单晶以来,人们先后用

KCl,KF 和 $BaCl_2$ 等作为助熔剂生长了 $BaTiO_3$ 晶体，由于其结晶习性的制约，用这种方法所生长出来的晶体都是厚度为 1mm 以下的片状孪生晶体，同时，由于采用 KF 作助熔剂，因晶体掺入了大量的钾离子而受到污染，这对 $BaTiO_3$ 晶体的物理性质带来了影响.

在 20 世纪 70 年代，Ling[85]和 Godefrog 等[86]首次采用顶部籽晶高温溶液法生长出 10～20mm 的 $BaTiO_3$ 晶体，他们以过量的 TiO_2 为溶剂，使高温溶液的组分偏离 $BaTiO_3$ 的化学比，饱和点相应降低，晶体的生长温度低于立方相—六方相的相转变温度. 顶部籽晶高温溶液法的生长装置的原理图如图 5.11 所示.

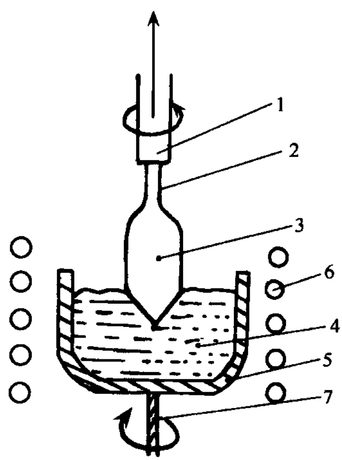


图 5.11 顶部籽晶高温溶液生长装置原理示意图.
1. 籽晶杆；2. 籽晶；3. 晶体；4. 溶液；5. 坩埚；6. 加热器；7. 坩埚转动装置.

顶部籽晶高温溶液法生长晶体的基本原理图如图 5.12 所示. 在图 5.12 中，溶液的原始组成为 c_0，饱和点温度为 T_0，$T_0 < T_p$(相变温度)，从而避免了相变的发生，采用缓慢降温法，使溶液处于过饱和(T_{ss})状态，并开始析出溶质，在籽晶上结晶，当晶体生长结束时，温度降至 T_e，溶液的组成为 c_e.

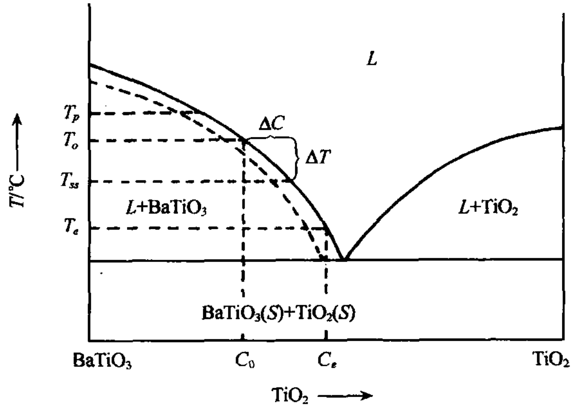


图 5.12 顶部籽晶高温溶液法生长 $BaTiO_3$ 晶体原理示意图.

处在高温下充分熔融的高温溶液，当温度逐渐降低，而通过液相线时，溶液便达到饱和状态，此时的温度为溶液的饱和点温度．当温度低于溶液的饱和点时，过饱和的溶质($BaTiO_3$)开始析出，这时如能创造一个合适的温场和适当的晶体生长条件，在溶液中引入籽晶，使析出的 $BaTiO_3$ 溶质能逐渐地沉积到籽晶上，并随着晶体的长大，不断地降低温度，以使溶液始终保持着合适的过饱和度，晶体就能沿籽晶既定的方向不断生长，随着晶体的不断长大，以合适的速度向上提拉晶体，并保持溶液界面的稳定性，直至晶体生长结束，这就是顶部籽晶溶液法生长 $BaTiO_3$ 晶体的基本原理.

用顶部籽晶高温溶液法生长 $BaTiO_3$ 晶体时，由于溶剂成分与晶体的组分之一相同，从而避免了高温溶液中其他杂质的污染问题，这种生长方法的原理与一般的提拉法生长晶体的基本原理不同，其晶体生长的驱动力为溶液的过饱和度，而不是熔体的过冷度，也不是以固液同成分来生长晶体.

顶部籽晶溶液法生长 $BaTiO_3$ 晶体，所采用的坩埚为铂金坩埚，炉温为 1450℃左右，晶体提拉速度为 0.5～1mm/d，晶体转速为 0～150rpm 的范围内连续可调，籽晶取向一般为[001] 或[110]

方向，气氛可在大气中．晶体原料为高纯的 TiO_2 和 BaO 试剂，并要按适宜的要求精确称量、混和、高温烧结，以进行固相化学反应．

将高纯的晶体原料置入铂坩埚，放入单晶炉内，升温熔化，随后精确地测定溶液的饱和点温度，引入籽晶，籽晶生长后，以合适的降温速率降温，并以合适的速率向上提拉晶体，晶体生长结束后，提拉晶体至液面以上，随后以较快的降温速率降至室温，晶体取出后，经退火、定向、切割，并加工成晶体器件所需要的尺寸，再经极化处理后待用．

2．Ce：$BaTiO_3$ 晶体生长[87~90] 人们为了进一步改善 $BaTiO_3$ 晶体的光折变性能，对 $BaTiO_3$ 晶体进行了大量掺质的研究，在考虑掺质离子时，不外乎三种类型，第一类为掺质离子与 Ba 离子同族同价，取代 Ba 离子后，不会产生任何附加能级，如 Ca^{2+}，Mg^{2+} 等离子，而不参予光折变效应；第二类掺质离子仅有一种稳定的价态，如 Al^{3+}，Si^{4+} 等离子，不发生价态转变，对其光折变效应无作用；第三类为过渡性金属离子或稀土离子，如 V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Ru，Ce 等元素离子．掺铁(Fe)、钴(Co)等有不少报道．中国科学院物理研究所早在 20 世纪 80 年代，对 $BaTiO_3$ 晶体掺入稀土离子对其光折变效应的影响作了大量研究工作，首次发现了新型 Ce：$BaTiO_3$ 光折变晶体材料，其光折变性能达到了国际上领先水平．

采用顶部籽晶高温溶液法生长了 Ce：$BaTiO_3$ 单晶，掺质铈(Ce)在溶液中浓度变化为 5，15，25，35，60，80，150 和 250ppm，所生长出的梨状单晶品质优良，批量生长的晶体尺寸约为 ϕ40mm × 20mm，重量约 200g 左右，经极化处理后变成单畴单晶．随后又报道了 Ce：$BaTiO_3$ 晶体具有稳定的自泵浦相位共轭(SPPC)特性，稳定的 SPPC 反射率大于 60%，最大反射率为 83.5%(λ = 515nm，SPPC 响应时间为 3s)．

光折变晶体最有应用前景之一，就是利用它可获得相位共轭光，相位共轭光能够广泛地用于运动目标的指向和跟踪、图像处理、光计算、干涉计量、卫星通信、光刻技术等领域，其机理的研究

是光折变研究领域的一个热点.

5.8.2 $BaTiO_3$ 晶体的主要性质[24,91~97]

晶体结构:点群 C_{4v}-$4mm$;空间群:C_{4v}^1-$P4mm$.

晶胞参数:$a=b=3.9928$ Å,$c=4.0388$ Å.

密度:6.02g/cm^3.熔点:1612℃.

杨氏(弹性)模量(Gpa):67.

硬度:mahs5.颜色:无色透明—浅褐色.

溶解性:不溶于水和有机溶剂,但溶于盐酸.

透光波段:0.45~6.3μm.

折射率:

波长:515nm,633nm,800nm,

n_o:2.4921,2.4160,2.3681,

n_e:2.4247,2.3630,2.3235.

电光系数:

$\gamma_{13}^T=11.7\pm1.0$pm/V,

$\gamma_{33}^T=112\pm10$pm/V,

$\gamma_{42}^T=1920\pm180$pm/V.

光折变性质:SPPC 的反射率:60%~70%(max77%)($\lambda=$515/nm),

50%~80%(max86.8%)($\lambda=633$nm).

两波耦合常数:10~40cm^{-1}.

吸收损耗:

λ/nm:515,633,800,

α/cm^{-1}:3.392,0.268,0.005.

两波耦合放大率:>4000.

两波耦合响应时间:$z=0.3\sim0.4$s.

5.8.3 $BaTiO_3$ 晶体的主要用途

(1) $BaTiO_3$ 晶体作为典型的铁电体,它对铁电相变、铁电畴

等固体物理研究起到重要作用.

(2) $BaTiO_3$ 具有很大的电光系数、高的光反射率、高的光折变灵敏度,在很低的激光输出功率(毫瓦级)下就能观测到很强的光折变效应,并具有很高的激光损伤阈值,且是单一的化合物,有可能研制成大块的光学均匀性良好的晶体元件. 因此,$BaTiO_3$ 晶体是目前最适用的光折变晶体之一.

(3) $BaTiO_3$ 晶体作为光折变材料,最大不足之处是它的响应时间过长.

人们发现,$BaTiO_3$ 晶体的物理性能与其中金属离子所占据的晶格位置和价态密切相关. 当 $BaTiO_3$ 晶体中加入微量的过渡金属离子时(如 Fe,Co,Ni 等)以取代 Ti 离子,并在不同氧化还原气氛中进行处理时,就能对其光折变性能产生重要影响. 当微量的 Fe 加入到 $BaTiO_3$ 晶体($Fe:BaTiO_3$)中,通过调节晶体中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 离子比,便能改变晶体的响应时间、光耦合增益、四波混频反射率、电光系数等一系列性能参数,当 $BaTiO_3$ 晶体掺入稀土离子铈(Ce)离子后,则变成 $Ce:BaTiO_3$ 晶体,可获得很高的自泵浦共轭(SPPC)反射率,扩大了 $BaTiO_3$ 晶体的用途.

§ 5.9 $La_2Ti_2O_7$(钛酸镧)晶体[98~100]

($La_2Ti_2O_7$)钛酸镧晶体是一种性能优良的电光晶体材料,它是一种高居里点的铁电体和性能较好的压电晶体.

5.9.1 $La_2Ti_2O_7$ 晶体生长

这种晶体一般采用红外聚焦加热炉和浮熔区技术来生长,将高纯的 La_2O_3 和 TiO_2 结晶粉料,按化学配比,混合球磨几十小时,然后压成直径为几个毫米、长约 100mm 的棒. 在 1400℃左右的温度中烧结几小时,然后将烧结的料棒移入浮熔区,使之与籽晶接触,籽晶与料棒各按相反的方向,以 60rpm 的转速转动,同时料棒以 3～5nm/h 的速度移入熔区,直至生长结束,最后得到直径为几

个毫米、长达几十毫米的淡黄色透明单晶体.

5.9.2 $La_2Ti_2O_7$ 晶体的主要性质

点群:C_2-2.

晶胞参数:$a=13.0185$ Å,$b=5.5474$ Å,

$c=7.8114$ Å,$\beta=98°43'$.

密度:$5.79\times10^3\text{kg/m}^3$.

熔点:1790℃.

物化性能:稳定,不潮解.

居里点温度:$T_c=1500$℃.

自发极化强度:$P_s=5\times10^{-2}\text{C/m}^2$.

矫顽场强度:$E_c=45\text{kV/cm}$.

相对介电常量(室温,1kHz)

$$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0=42,\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0=62,\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=52.$$

光性:双轴晶.

主折射率:

$n_x=2.228,n_y=2.326,n_z=2.304$.

对可见光和近红外辐射,透光性良好.

吸收边:$0.33\mu\text{m}$.

电光系数

$$|\gamma_{22}-0.829\gamma_{12}|=25\times10^{-12}\text{m/V},$$

$$|\gamma_{22}-0.972\gamma_{32}|=17\times10^{-12}\text{m/V}.$$

半波电压:$V_\pi=2.1\text{kV}$.

抗光损伤阈值:大于 $2\times10^5\text{W/cm}^2$.

5.9.3 $La_2Ti_2O_7$ 晶体的主要用途

这种晶体为优良的电光调制材料,可用来制作电光调制器等,也可作为压电材料来使用等.

与 $La_2Ti_2O_7$ 晶体性质相类似的晶体,还有钛酸钕($Nd_2Ti_2O_7$)晶体,这种晶体可用浮熔区法来生长.

§ 5.10 $SrTiO_3$(钛酸锶)晶体[27]

$SrTiO_3$ 晶体与 $BaTiO_3$ 晶体同属于钙钛矿型结构，但其结构中的 TiO_6 八面体属于 O_h-$m3m$ 对称性，具有对称中心，因此 $SrTiO_3$晶体不具有非线性光学效应，但如若在晶体的某一对称轴方向(如 z 轴)施加一个外电场，促使 TiO_6 八面体中心的 Ti^{4+} 离子相对于配位体氧原子有一相对位移 $\Delta z(Ti^{4+})$，使晶体的宏观对称性变为 C_{4v}-$4mm$，这样便可产生一个感应的自发极化强度 P_s，并表现出电场感应的倍频效应. Füjii 曾做了这一实验，实验结果表明，$SrTiO_3$ 晶体的电场感应的倍频系数确实和 P_s 成正比，因此确证 TiO_6 八面体的畸变是产生非线性光学效应的主要原因.

$SrTiO_3$ 晶体在电场感应下所产生的倍频系数，和用阴离子基团理论计算处理正方相 $BaTiO_3$ 晶体所产生的倍频系数在性质上是完全一样的，仅有的差别是，$BaTiO_3$ 晶体中 Ti^{4+} 离子的相对位移量 $\Delta z(Ti^{4+})=0.15$ Å，而外加电场作用下的 $SrTiO_3$ 晶体的 Ti^{4+} 离子相对位移量的计算结果只有 0.01 Å 左右. 计算表明，$SrTiO_3$与 $BaTiO_3$ 两种晶体所产生倍频效应的结构基元是完全一样的.

在室温下，$SrTiO_3$ 晶体属于立方晶系，空间群为 O_h^1-$Pm3m$，在 110K 左右由立方相转变为正方相，空间群为 $D_{4h}^{17}-I4/mmm$，仍然具有对称中心，也不会产生非线性光学效应.

5.10.1 $SrTiO_3$ 晶体生长[101~103]

$SrTiO_3$ 晶体的化学组成中，SrO 占 56mol%，TiO_2 占 44mol%，分子量为 183.53. 关于 $SrTiO_3$ 单晶体的生长方法可采用火焰法、高温溶液法、溶液提拉法和从熔体中引入定向籽晶，然后再缓慢降温法等.

从纯熔体中生长 $SrTiO_3$ 晶体，其结晶原料为高纯(99.99%以上)$SrCO_3$ 和 TiO_2 试剂，经 120℃烘干数小时后，按 SrO-TiO_2 二

元系相图固液同成分点（～2080℃）组成配制结晶原料，见图 5.13.

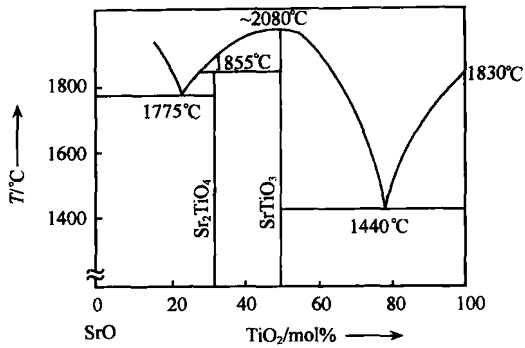


图 5.13 $SrO-TiO_2$ 二元体系相图.

结晶原料经仔细混合均匀研磨后，用等静压成型，成型的原料放入电阻炉内，升温 1300℃烧结 10 个多小时，根据失重的测量，将原料中的 CO_2 全部除尽. 原料置于铱坩埚内，单晶生长在充有高纯氮气的单晶炉内进行. 当炉温上升到 2100℃左右，坩埚内的原料全部熔化，然后将炉温降低 20℃左右，保持半个小时，使旋转着的籽晶接触液面，不熔化又不生长，平衡半小时，按预先制定的自动程序降低温度，晶体便可缓慢地长大，刚生长出的晶体由于缺氧，呈蓝黑色、不透明，将着色的晶体切片，经 1000℃退火处理后便可变为浅黄色的透明晶片.

5.10.2 $SrTiO_3$ 晶体的主要性质[102,104,105]

密度：5.22g/cm³ （20℃）.

Mohs 硬度 6～6.5.

熔点：2080℃.

热膨胀系数：9.4×10^{-6}/℃.

透光波段：1～4μm.

截止波长：λ～7.0μm.

折射率：$n=2.4$　　($\lambda=0.4\sim0.5\mu m$).

介电常量：$\varepsilon=350$　　([100] 方向).

5.10.3 $SrTiO_3$ 晶体的主要用途

（1）红外光学材料：红外导弹探测器的浸透镜、红外光学透镜、特殊的光学窗口、集成光学中的光学棱镜.

（2）电极材料：日光照射下分解水，产生氢气，开发新能源.

（3）高温超导薄膜基片材料. 铁电薄膜基片材料.

（4）装饰、宝石等.

参 考 文 献

[1] 仲跻国、徐观峰、王廷福. 物理学报. 1983,32(6)：795

[2] 姚建铨. 人工晶体学报. 2002,31(3)：201

[3] 孙敦陆、杭寅、张连瀚等. 人工晶体学报. 2002,31(3)：314

[4] Abrahams S C,et al. J. Phys. Chem. solids. 1966(27):997,1013,1019;1967(28):1688

[5] 刘建成、冯锡琪. 人工晶体. 1987,16(2)：148~157

[6] 许煜寰、铁电与压电材料. 北京：科学出版社,1978

[7] 王忠敏. 人工晶体学报. 2002,31(2)：173~175

[8] Carruthers JR,Peterson GE,etal. J. Appl. Phys. 1971(42)：1846

[9] Lerner P,Legercs,C;etal. J. Crystal Growth. 1968(3/4)：231

[10] Nassau K,Lines M E. J Appl. Phys. 1970,(41)：533

[11] Midwinte J E. J App Phys. 1968(39)：3033

[12] Bridenbaugh P M,etal. J. Crystal Growth. 1973(19)：45

[13] 韩爱珍、徐玉恒、李铭华. 人工晶体学报. 1996,25(4)：312

[14] 高元恺、李铭华、刘彩霞. 人工晶体学报. 1993,22(4)：332

[15] 李铭华、王家昌、刘劲松等. 人工晶体学报. 1995,24(1)：37

[16] 赵业权、李铭华、葛云程. 人工晶体学报. 1996,25(3)：257

[17] 赵桦、金婵、李铭华. 人工晶体学报. 1994,23(4)：286

[18] 孔勇发、许京军、李冠告等. 人工晶体学报. 2002,31(3)：310

[19] 陆晓军、李兵、朱登松等. 人工晶体学报. 2001,30(2)：129

[20] Malovichko G I, et al. Phys,Stat. Sol. (a). 1992(133)：K29

[21] Malovichko G I,et al. Appl Phys. 1998(A56)：103

[22] Kitamura K, Yamamoto J K, Igi N, et al. J. Crystal Growth. 1992(116): 327
[23] Jundt D H, Fejer M M, Byer R L. IEEE J. Quantum Electro. 1990, 26(1): 135
[24] CASTECH FG. Crystal Catalog. 中国晶体. 2001/2002
[25] Günter P, Huignard J P. Photorefraction materials and Their Application. Berlin Heidelberg, New York London, Paris Tokyo: Springer-Verlag, 1988
[26] 沈德忠. 人工晶体学报. 2002, 31(3): 192
[27] 张克从. 近代晶体学基础(上册). 北京:科学出版社, 1998
[28] Tsuguo Fukuda, et al. Jap J. Appl. Phys. 1972(11): 63
[29] 王文山、邹群、耿兆华. 硅酸盐学报. 1982, 10(4): 438
[30] Fluckiger U, Arend H. J. Crystal Growth. 1987(43): 406
[31] Gunter P, Krumins A. Appl. Physics. 1980(23): 199
[32] 王文山等. 硅酸盐学报. 1987, 15(4): 315
[33] 沈德忠、蒋达娅、张合义等. 人工晶体学报. 1990, 19(1): 1~4
[34] Günter P, Ferroelectrics. 1982(40): 43~47
[35] Shen D Z, Song Y G, Jiang D Y. J. Synthetic Crystals. 1985, 14(2): 81~86
[36] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verleg, 1991
[37] Koch W T, H Munser R, et al.. Ferroelectrics. 1976(13): 305
[38] Feinberg J, HeimanD, et al.. J. Appl. Phys.. 1980(51): 1297
[39] Krätzig E. Welz F, et al.. Solid State Commun., 1980(34): 817
[40] Remeika J P. J. Am. Ceram. Soc.. 1954(76): 940
[41] Belrus V, Kalinajs J, Ling A, et al.. Mater. Res Bull., 1971(6): 899
[42] Godefrog G, Lompre P, Dumas C Mat. Res. Bull., 1977(12): 165~170
[43] 万尤宝、潘守夔、徐军等. 人工晶体学报. 1998, 27(1): 36
[44] 万尤宝、吴宇容、陈静等. 人工晶体学报. 2002, 31(1): 5
[45] 万尤宝、张约品、朱宝铃等. 人工晶体学报. 1999, 28(2): 149
[46] 于天燕、万尤宝、余咼鲲等. 物理学报. 2000, 49(3): 463
[47] Botner L A, Kratzig E, Orlowski R. Ferroelectrics. 1980(27): 247
[48] Hellermann B. Baller F, et al.. Thermochimica Acta, 1990(60): 71
[49] 管庆才、杨兆荷、王继扬等. 人工晶体学报. 1993, 22(1): 95~98
[50] Chen F S, et al.. J. Appl. Phys.. 1966(37): 388
[51] Whips P W. J. Crystal Growth. 1972(12): 120
[52] Brehm C,. et al.. J. Crystal Growth. 1973(18): 191
[53] Giess E A, et al. Amer. Ceram. Soc.. 1970(53): 14
[54] Singh S, Draegert D A, Geusic J E, Phys. Rev.. 1970(132): 2709

[55] Geusic J E, Levinstein H J,et al.. Appl. Phys Lett.. 1967(11):269
[56] Murray J E,Pressley R J,et al.. IEEE. J. 1974(QE-10):263
[57] Barry,J D. Kennedy. C J. IEEE. J. 1975(QE-11):575
[58]Günter P. Electro-Optic and Photorefractive Materials. Berlin, Heidelberg, New York,London Paris,Tokyo Springer-Verlag,1986
[59] Ballman A A,et al. J. Crystal Growth,1967(1):311
[60] Garruthers J R, Grasso. M. Electrochem. Soc.. 1970(117):1426
[61] Rukuljic G A,et al. Optical Engineering . 1986,25(11):1213
[62] Neurgaonkar R R,et al. J. Opt. Soc. Am. B. 1986,3(2):274
[63] Montgomery S R,et. al. J. Opt. Soc. Am. B.. 1988,5(8):1775
[64] Lenzo P V,Spencer E G. Ballman A A. Appl. Phys. Lett.. 1967(11):23
[65] Glass A M,Appl. Phys. Lett. 1968(13):147;ibid. 1969 (15):251;J. Appl. Phys.. 1969(40):4699.
[66] Sadao Nomura,et al.. Jpn. J. Appl. Phys.. 1974(13):1185
[67] Sakamoto,S et al.. Appl. Phys. Lett. 1973(22):429
[68] Micheron F Bismuth G,Appl. Phys . Lett. 1973(23):71
[69] Micheron F Trotiec. J C . Ferroelectrics. 1974(8):441
[70] 侯印春、潘守夔. 人工晶体学报. 1990,19(3):260～265
[71] Dorosk I R,et al.. Phys . Status Solid. 1981(A65):513
[72] 宋永远、孙大亮. 人工晶体学报. 1989,18(3):248～256
[73] 宋永远、陈焕矗、张沛霖等. 人工晶体学报. 1989,18(4):282～286
[74] 陈焕矗等,物理学报. 1981,30(10):729
[75] Megumi K,et al. J. Mat. Science. 1976(11):1538
[76] Neurgaonkai R R,et al. Optical Engineering. 1987,26(5):392
[77] Chen H C,et al,. Japan. J. Appl. Phys. 1985(24):609
[78] Townsend R L,Lamacchia J T. J. Appl. Phys. 1970(41):5188
[79] Micheron F,Bismuth G. J. de Phys. 33,Suppl. 4,Colloq. 1972(2):149
[80] Koch W T H,Munser R,et al. Solid State Commun. 1975(17):847
[81] Koch W T H,Munser R,et al. Ferroelectrics. 1976(13):305
[82] Feinberg,J,Heiman D,et al. J. Appl. Phys.. 1980(51)1297
[83] Krätzig E, Welz F,et al.. Solid State Commun. 1980(34):817
[84] Remeika J P. J. Am. Ceram. Soc. 1954(76):940
[85] Belrus V, Kalinajs J,Ling A,et al.. Mater. Res . Bull.. 1971(6):899
[86] Godefrog,G Lompre P,Dumas. C. Mat. Res. Bull.. 1977(12):165～170
[87] 王四亭、朱洪滨、朱烨等. 人工晶体学报. 1995,24(1):15
[88]Yong Zhu, Changxi Yang,Meng Jun,et al. Appl. Phys. Lett. 1994(64):2341

[89]Yong Zhu, Daofan Zhang, Xiaojuan Niu Ying Xu, Opt. Comm. 1997(134):205～210

[90] 武建劳、谢平、戴建华等. 中国科学(A 辑). 2000,30(3):241

[91] Klein M B, Electro-Optic and Photorefractive Materials ; Photorefractive Properties of $BaTiO_3$, P. Günter Ed.. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987

[92] Schunemann P G, et al. , J. Opt. Soc Am. 1988(B5):1685, 1702

[93] Johnston A R, Weingatt J. M, J. Opt. Soc. Am. 1965(55):828

[94] Camlibel I, Didomenico M, et al.. J. Phys. Chem. Solid, 1970(31):1417

[95] Chan N H, Sharma R K, Smyth D M. J. Am. Ceram. Soc. 1981(64):556

[96] Motes A, Kim J J. Opt. Lett. 1987(12):199

[97] Klein M B, Schwartz R N. J. Opt. Soc. Am.. 1981(B3):293

[98] Kimura M, et al.. NEC Research and Development. 1973, 6(29):10

[99] Nanamatsu, S, et al. Japan Electronic Engineering (JEE). 1973(33):xy

[100] Nanamatsu S, et al. Ferroelectrics. 1974(8):551

[101] 常英传、侯德森、李从周. 人工晶体. 1983, 12(2):61～64

[102] 叶庆杨、尉建民. 人工晶体. 1984, 13(4):293～296

[103] Bednitz . J G, et al. J. Crystal Growth. 1977(41):5～12

[104] Scheel, H J. et al. Ferroelectrics. 1976(13):507～509

[105] Chan N H, Sharma R K, Smyth. D M. J. Electrochem. Soc. 1981, 128(8):1762

第六章　半导体型非线性光学晶体

自 20 世纪 60 年代起，人们就发现了很多具有半导体特性的晶体，同时也具有非线性光学性能(包括电光与光折变性能)，它们分布的范围甚广，从单质、二元化合物发展到三元化合物等，从块状晶体到具有量子阱结构的薄膜晶体，而且这一科学领域的发展十分迅速.

从当前整个非线性光学晶体材料的发展情况来看，现有的性能优良的非线性光学晶体大多适用于紫外—可见—近红外光波段范围，在长波段端适用于 $5\mu m$ 以上的红外波段的性能优良的非线性光学晶体材料为数甚少.

半导体型非线性光学晶体的最突出的特点是，透光波段宽，有的可达远红外光区，所以在光电子技术方面，有着重要的应用前景. 当前，现有的半导体型非线性光学晶体，不是由于存在着光吸收，就是由于单晶体生长技术尚未完全过关，从而使晶体存在着各种各样的缺陷，因此，使这些晶体在应用上受到了一定的限制.

现仅以较典型的半导体型非线性光学晶体为例进行如下扼要的阐述.

§6.1　单质半导体型晶体

Se(硒)和 Te 均属于元素周期表中第Ⅵ A 族元素. Se 或 Te 的晶体结构是由 Se 或 Te 原子形成的角状 p 键组成的链状结构. 按照形成双电子键的原理，其所形成的共价结构遵循一个简单的 $K=8-N$ 规则，K 为 Se 或 Te 原子的配位数，N 为 Se 或 Te 原子在周期表中的族数.

Se 有六种晶型，即三方型、两种单斜型和三种立方型. Te 有

三种晶型，即三方型和两种高压下存在的 β 和 γ 型. Se 和 Te 的三方晶系晶体在常温常压下能够稳定存在的.

6.1.1 Se(硒)单晶体[1~5]

Se 单晶一般用熔体法生长. Se 单晶的主要性质如下：

对称性：点群为 D_3-32，空间群为 D_3^4-$P3_121$.

光性：正光性单轴晶，$n_e > n_o$.

晶胞参数：$a=4.366\text{Å}$，

(六方晶胞)　$c=4.958\text{Å}$.

热膨胀系数(α)：

垂直三次轴方向：$\alpha>0$；

平行三次轴方向：$\alpha<0$.

熔点：221℃.

透光波段：0.7～21μm.

折射率的标准值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
1.06	2.79	3.61
10.6	2.46	3.48

有效非线性光学系数

$$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{11}\cos\theta\cos3\varphi,$$

$$d_{eeo}=d_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi.$$

非线性光学系数

$$d_{11}(10.6\mu m)=(9.7\pm2.5)\times10^{-11}\text{m/V},$$

$$d_{11}(28\mu m)=(18.4\pm8.8)\times10^{-11}\text{m/V}.$$

热导系数(κ)：$\kappa=0.011\text{W/(cm·K)}$.

线性吸收系数(α)列于下表：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
5.3	1.4
10.6	1.09

6.1.2 Te(碲)单晶体[6~15]

Te 单晶是最早用于红外二次谐波发生的材料之一. 这种晶体可采用熔体法来生长. Te 单晶的主要性质如下：

密度：$6.25 g/cm^3$ （20℃）.

熔点：452℃.

沸点：1390℃.

热膨胀系数(α)：$\alpha \perp a > 0$,

$\alpha /\!/ a < 0$.

Mohs 硬度：2～2.5.

解理面：$\{10\bar{1}0\}$.

对称性：在常温常压下属于三方晶系. 点群为 D_3-32，空间群为

$$D_3^4\text{-}P3_121.$$

六方晶胞参数：$a = 4.456\,\text{Å}$,

$c = 5.927\,\text{Å}$.

光性：正光性单轴晶，$n_e > n_o$.

透光波段：3.8～32μm.

折射率色散关系：

当波长(λ)：4～14μm 时，有

$$n_o^2 = 18.5346 + \frac{4.3289\lambda^2}{\lambda^2 - 3.9810} + \frac{3.78\lambda^2}{\lambda^2 - 11.813},$$

$$n_e^2 = 29.5222 + \frac{9.3068\lambda^2}{\lambda^2 - 2.5766} + \frac{9.235\lambda^2}{\lambda^2 - 13.521}.$$

当波长(λ)为 8.5～30.3μm 时，有

$$n_o^2 = 4.0164 + \frac{18.8133\lambda^2}{\lambda^2 - 1.1572} + \frac{7.3729\lambda^2}{\lambda^2 - 10},$$

$$n_e^2 = 1.9041 + \frac{36.8133\lambda^2}{\lambda^2 - 1.0803} + \frac{6.2456\lambda^2}{\lambda^2 - 10}.$$

折射率标准值如下表所列：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
3.90	4.970	6.320
4.0	4.950	6.310
4.5	4.910	6.280
5.0	4.890	6.260
5.3	4.8546	6.3043
10.6	4.7979	6.2483
14.0	4.7900	6.2384
28.0	4.7809	6.2263

有效非线性光学系数

$$d_{oeo} = d_{eoo} = d_{11}\cos\theta\cos3\varphi,$$

$$d_{eeo} = d_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi.$$

非线性光学系数

$$d_{11}(10.6\mu m) = (16.5 \pm 0.3) \times 10^{-10} m/V,$$

$$d_{11}(28\mu m) = (5.7 \pm 1.9) \times 10^{-10} m/V.$$

表面激光损伤阈值，当 $\lambda = 10.6\mu m$，$\tau_p = 190ns$ 时，$4.5 \times 10^7 W/cm^2$.

激光转换效率(η)

$$\eta = 5\% \qquad (CO_2 \text{ 激光器}).$$

热导系数(κ)

$$\kappa = 0.063 W/(cm \cdot K).$$

线性吸收系数(α)如下表所列：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
5.3	1.32
10.6	0.96

由于 Te 单晶存在着双光子吸收所造成的饱和效应，从而使其对 10.6μm 激光的激光转换效率仅为 5%左右，加之生长高质量的晶体存在着一定的困难，因此，便限制了碲单晶的应用.

§6.2 二元化合物半导体型晶体

二元化合物半导体型晶体多属于硫化锌结构型的离子晶体，而硫化锌(ZnS)存在着两种同质异构体，一种为闪锌矿结构，亦即立方硫化锌(α-ZnS)结构；另一种为纤维锌矿结构，亦即六方硫化锌(β-ZnS)结构，现就属于这两种结构型的晶体分别加以阐述.

一、α-ZnS(立方硫化锌)结构型晶体[16]

α-ZnS(立方硫化锌)晶体结构为立方面心点阵，点群为 T_d-$\bar{4}3m$；容间群为 $T_d^2-F\bar{4}3m$，晶胞参数为 $a=5.420$ Å，晶胞中化学式分子数目 $Z=4$. Zn^{2+},S^{2-}离子在晶胞中的坐标位置为

$$Zn^{2+}:\ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4},\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4},\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4},\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{3},$$

$$S^{2-}:\ 000,0\frac{1}{2}\frac{1}{2},\frac{1}{2}0\frac{1}{2},\frac{1}{2}\frac{1}{2}0.$$

α-ZnS 晶体的结构模型如图 6.1 所示.

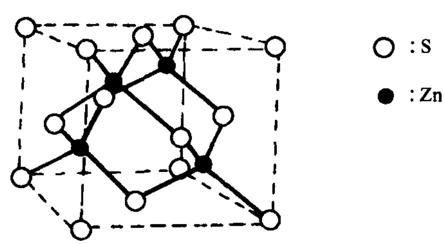


图 6.1 α-ZnS 晶体结构模型.

在 α-ZnS 晶体结构中，S^{2-}形成立方最紧密堆积，而 Zn^{2+}占有最紧密堆积中$\frac{1}{2}$的四面体空隙，两种离子的配位数均为 4.

α-ZnS 晶体一般多采用熔体或汽相法来生长. 具有 α-ZnS 结构型的晶体有 GaAs，GaP，ZnTe，ZnSe，CuCl，CuBr，CuI，AlSb，

InP,CdTe,GaSb,InSb,BN 等晶体.

1982 年,陈创天等[17]利用等价轨道法计算了闪锌矿结构型晶体的倍频系数(单位为 10^{-9}esu),计算结果列入表 6.1.

表 6.1　α-ZnS 晶体结构型的倍频系数

晶体	GaAs	GaP	α-ZnS	ZnTe	ZnSe	CuCl
$d_{123}^{(2\omega)}$(计算值)	386	214	71.6	256	71.5	30.0
$d_{123}^{(2\omega)}$(实验值)	334±23	200±34	73.0	226±23	75.7	21.7±0.8
晶体	CuBr	CuI	AlSb	InP	CdTe	
$d_{123}^{(2\omega)}$(计算值)	40.6	83.7	156	395	74.9	
$d_{123}^{(2\omega)}$(实验值)	36.5±16.5	72±32	117±86	399	39.9±16.5	

表 6.1 中,这 11 种晶体的实验测试的基频波波长除 CdTe 是 10.6μm 外,其余的晶体都是 1.06μm.

α-ZnS 结构型的晶体在过去较长时期内,大多作为电光材料来使用,其电光系数列入表 6.2 中.

表 6.2　α-ZnS 结构型晶体的电光系数(γ_{41})[18,19]

晶体	电光系数 γ_{ij}/($\times10^{-12}$m·V^{-1})	λ/μm
GaAs	$\gamma_{41}^{(S)1)}=1.2$	0.9
	$\gamma_{41}^{(T)1)}=1.0\sim1.2$	4.0~12.0
	$\gamma_{41}^{(S)}=1.2\sim1.6$	1.0~3.0
	$\gamma_{41}^{(T)}=1.6$	10.6
GaP	$\gamma_{41}^{(S)}=-1.07\sim0.97$	0.56~3.39
ZnTe	$\gamma_{41}^{(T)}=4.45\sim3.95$	0.59
	$\gamma_{41}^{(T)}=1.4$	10.6
	$\gamma_{41}^{(S)}=4.3$	6.9~0.633
	$\gamma_{41}^{(S)}=3.2$	3.39
ZnSe	$\gamma_{41}^{(T)}=2.0$	0.546
	$\gamma_{41}^{(S)}=2.0$	0.633
	$\gamma_{41}^{(T)}=2.2$	10.6
ZnS	$\gamma_{41}^{(T)}=1.2$	0.4

续表

晶体	电光系数 $\gamma_{ij}/(\times 10^{-12}\text{m}\cdot\text{V}^{-1})$	$\lambda/\mu\text{m}$
CdTe	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=2.1$	0.65
	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=1.6$	0.633
	$\gamma_{41}^{(s)}=1.4$	3.39
	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=6.8$	3.39
	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=6.8$	10.6
	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=5.5$	23.35
	$\gamma_{41}^{(\sigma)}=5.0$	27.95

1) 电光系数的上角号(σ)、(s)分别表示应力、应变量不变的情况.

6.2.1 GaAs 晶体

GaAs 晶体是继硅(Si)单晶以后的第二代最重要的半导体材料,它在熔点温度时,具有较高的分解蒸气压,因此,GaAs 单晶的生长工艺比硅单晶的更为复杂. 当 GaAs 晶体作为非线性光学材料时,尤其是对掺质超晶格 GaAs 的非线性、异质结构GaAs/AlAs 的非线性、AlGaAs/GaAs 量子阱二次谐波发生等方面应用,对 GaAs 晶体的完整性要求得更高. 实验证明,用 GaAs 晶体所制成的器件,其使用寿命和发光效率均与晶体的完整性有关,因此,生长高质量、大直径的 GaAs 晶体仍是发展 GaAs 晶体的非线性光学器件的一个关键问题之一.

1. GaAs 晶体生长　GaAs 晶体生长方法大体上可分为两类,一类为液封提拉法;另一类为水平法. 对此两类方法,现分别作下述简要阐述.

(1) 液封提拉法[20]. 液封提拉法与通常常用的熔体提拉法相比无多大差别,只是在晶体生长的熔体表面加上一层适宜的覆盖剂,以防止 GaAs 熔体的分解. 覆盖剂的选择标准为

(i) 覆盖剂的密度要小于 GaAs 熔体的.

(ii) 覆盖剂不与 GaAs 熔体、坩埚材料(BN)发生化学反应. 也不与 GaAs 混溶.

(iii) 纯度要高,不污染 GaAs 晶体.

(iv) 覆盖剂本身对 GaAs 晶体的性质没有影响.

(v) 覆盖剂的蒸气压较低，熔点低于 GaAs 的熔点.

(vi) 覆盖剂要透明等.

经过多年的研究与选择，一般认为经脱水的 B_2O_3 为较符合上述条件的覆盖剂. 将精制的高纯的 GaAs 多晶料放在 BN 坩埚中，上面铺盖一层经脱水的高纯 B_2O_3，在提拉单晶炉内的气氛为 Ar 或 N_2 气，气压为 $(1.5\sim2)\times10^5$Pa. 加热后，按设定的提拉单晶的程序进行拉晶. 采用此种方法可生长出优质 GaAs 体块状单晶.

(2) 水平法生长 GaAs 单晶[21~25]. 采用水平法生长 GaAs 单晶，具有生长设备简单，技术操作容易，成本低廉等优点.

水平法生长 GaAs 单晶往往是把 GaAs 合成工艺和单晶生长工艺两者结合在一起，因为 GaAs 合成工艺和晶体生长过程中存在着 As 蒸气压的平衡. 只有在 GaAs 熔点的 As 蒸气解离压和生长容器中 As 蒸气压平衡时，才能生长出优质近化学计量比的 GaAs 单晶体.

由于 GaAs 熔体中的 As 组分具有较高的挥发性，而且它的蒸气压受温度变化的影响很大，因此，水平法生长晶体是在密封的石英管内进行，为了能生长出光学均匀性好的晶体，必须严格控制熔体温度，以使在固-液-气三相平衡中具有稳定的 As 蒸气压，这可在一个三温区的加热炉中实现，高温区控制熔点温度，低温区控制相应的平衡 As 蒸气压的 As 源温度，在高温区和低温区之间，设置一中温区，以便抑制 GaAs 熔体与石英舟之间的作用，避免 Si 对晶体与熔体的沾污. 固-液界面应具有适当的温度梯度，以使晶体具有适宜的生长速度.

水平法生长 GaAs 晶体的实验装置如图 6.2 所示.

生长 GaAs 单晶所用的原料 GaAs 要具有高纯度，并借助加热炉的移动来进行晶体生长. 采用水平法生长 GaAs 晶体应注意以下几点工艺问题：

(1) 籽晶的取向. 籽晶的选择除了要有利于位错缺陷的排除之外，还要使出现孪晶的概率低，以便使晶体取向易于生长优质完整晶体.

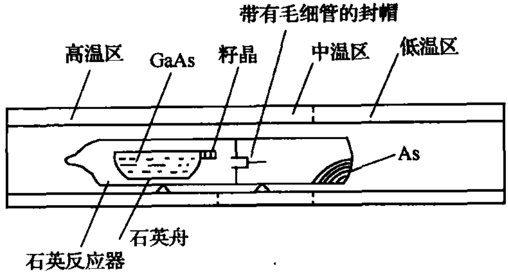


图 6.2　水平法生长 GaAs 晶体的实验装置示意图.

（2）要避免熔体沾舟. 要将石英舟的内表面喷砂（60～80 目金刚砂喷涂）、打毛后，再用高温的 Ga 熔体或 GaAs 熔体处理，以使毛面的尖点变成稳定晶态的方石英，借助熔体表面张力，将熔体支撑起来，这样便可达到避免熔体沾舟的目的.

（3）砷源温度. 要维持 GaAs 在熔点时固-液-气三相平衡时的 As 的蒸气压，以使熔体接近化学计量比，减少晶体的点缺陷，有利于生长无位错的完整单晶.

（4）要避免熔体组分过冷. 克服熔体组分过冷的条件为

$$G/v \geqslant \frac{mc_0(1-k)}{kD}, \tag{6.1}$$

式中，G 为固液界面前沿的温度梯度，v 为晶体生长速度，m 为熔体液相线斜率，c_0 为熔体中掺质的平均起始浓度，k 为掺质的分凝系数；D 为掺质的扩散系数.

（5）固液界面的形状应为平坦界面等.

长期以来，在地面上生长 GaAs 单晶，人们在生长工艺技术方面虽然千方百计地进行了多方面的改进，GaAs 单晶质量也相应地有不同程度的提高，但由于受地面重力场的影响，在熔体中总会产生自然对流，对晶体生长带来不利的影响，诸如掺质不均匀分布、位错密度过高、深能级的产生等. 这样就限制了 GaAs 单晶在高新科技领域方面的应用.

20 世纪 70 年代初美国阿波罗飞船和前苏联联盟飞船对接，

首次安排了空间单晶生长实验.实验证明,空间生长单晶的掺质均匀性优于地面生长的单晶.随后,这些国家就把半导体光电子材料列入了空间研究计划.中国科学院半导体研究所等单位从20世纪80年代末期就开始利用返回式卫星的运载工具,在卫星上进行GaAs的单晶生长,获得了大块的GaAs单晶,其质量明显地优于地面生长的材料.随后,我国也将半导体光电子材料的空间生长列为微重力材料科学发展的重点之一.

熔体在磁场中受到Lorentz力的作用,可使自然对流受到抑制,因而这种晶体生长方法可用来模拟在微重力条件下从熔体中生长单晶的行为.通过地面模拟实验研究,可以了解微重力条件对晶体生长质量的影响,这种研究工作也是空间材料科学发展所必不可少的组成部分.

2. GaAs晶体的主要性质[26~29]

熔点:1238℃.

密度:5.34g/cm^3.

解理面:{011}和{111}.

对称性:点群为T_d-$\bar{4}3m$,空间群为T_d^2-$F\bar{4}3m$.

晶胞参数:$a=5.653\pm0.0002$Å,$Z=4$.

透光波段:0.9~17μm.

不同波长λ/μm的折射率列于下表:

λ/μm	n_o	λ/μm	n_o
8.0±0.05	3.340±0.004	14.5±0.05	2.82±0.004
10.0±0.05	3.315±0.004	15.0±0.05	2.73±0.004
11.00±0.05	3.045±0.004	17.0±0.05	2.59±0.004
13.00±0.05	2.970±0.004	19.0±0.05	2.41±0.004
13.70±0.05	2.895±0.004	21.9±0.01	2.21±0.004

非线性光学系数

$$d_{14}=165d_{36}(\mathrm{KDP})\qquad(\lambda=0.69\mu\mathrm{m}),$$

$$d_{14}=560\pm100d_{36}(\mathrm{KDP})\qquad(\lambda=1.06\mu\mathrm{m}),$$

$d_{14} = 295 \pm 100 d_{36}$(KDP)　　($\lambda = 10.60\mu m$).

电光系数：$\gamma_{41} = 1.6 \sim 1.7 \times 10^{-12} m/V$.

半波电压(V_π)：$V_\pi = 5 \sim 9kV$.

介电常量(ε)：$\varepsilon = 12.53$(室温).

热导系数(κ)：$\kappa = 0.523 W/(cm \cdot K)$.

有关光折变参数：

吸收系数(α)/cm^{-1}：$\alpha = 1 \sim 5$($\lambda = 1.1\mu m$).

暗电导(σ_d)/($\Omega \cdot$ cm)$^{-1}$：$\sigma_d = 3 \times 10^{-8}$.

品质因子($n_i^3 \gamma_{ij}$)/(pm・V)：43.

最大灵敏度($n_i^3 \gamma_{ij} / \varepsilon_j$)/(pm・V)：3.3.

能隙宽度 E_g/eV：1.42.

3. GaAs 晶体的主要用途

(1) 可用于制作低噪声的微波器件.

(2) 高效叠层太阳电池材料.

(3) 光相位与放大调制器材料.

(4) 多量子阱材料.

(5) 良好的光导材料.

6.2.2 ZnSe 晶体

ZnSe 单晶具有直接跃迁型能带结构，它是一种很好的蓝色发光材料，并具有较高的发光效率和对 10.6μm 波长的光吸收系数小等优点，可作为 CO_2 激光器所用的非线性光学材料.

1. ZnSe 单晶生长[30~33]　ZnSe 晶体的熔点较高，高达 1520℃，并且在熔化时有很大的蒸气压，从熔体中直接生长 ZnSe 单晶相当困难. 目前，国际上主要应用升华法生长. 因为这种生长方法操作简单易行，且能控制组分分压，以抑制化学计量比的偏离，为获得高质量 ZnSe 单晶提供了保证. 但真正要想获得高光学质量的 ZnSe 单晶仍需具备其他一些条件，首先要求结晶原料的高纯化，称取高纯单质 Zn 和 Se 在高温下直接反应，便可得到 ZnSe 单晶原料。所得到的 ZnSe 原料的化学计量比往往是偏离的，

且仍含有一定量的杂质，因此还要对 ZnSe 原料进行提纯，提纯的方法是，把所得到的淡黄色 ZnSe 粉末封入如图 6.3 所示的纯化装置中，然后加热进行精炼提纯.

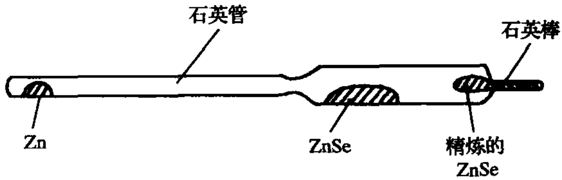


图 6.3　ZnSe 多晶的纯化装置示意图.

上述提纯体系的真空度为 10^{-5}Torr①，尾管中的 Zn 粉起着控制 ZnSe 化学计量比的作用，提纯温度为 950℃左右，尾管的温度为 450℃，ZnSe 原料与再结晶部分间温差为 10℃左右，并通常要提纯两次，最后便可获得用于 ZnSe 单晶生长的高纯结晶原料. 把经过两次提纯的 ZnSe 多晶原料封入如图 6.4 所示的生长装置中.

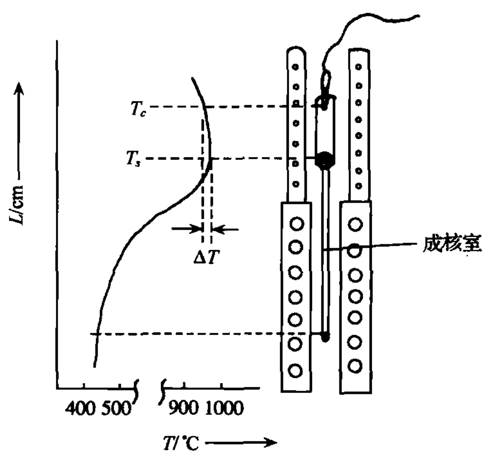


图 6.4　ZnSe 单晶生长装置及温度分布示意图.

① Torr 为非许用单位，1Torr=133.332Pa.

晶体生长体系中的真空度高于 10^{-5}Torr，晶体生长前，首先进行 5～10h 的逆输运，即把温度控制在比晶体生长温度(950℃)高出 5～10℃. 逆输运的目的，一是为了消除黏附在成核室内管壁上的 ZnSe 微粒，以免它起成核作用；另一作用是它可使易于挥发的杂质输运到温度较低的分压管中，然后调整温差 10℃，待成核室内半充满晶体后，再调节温差 4℃，源区的温度为 450℃，分压管底的温度为 445℃，在晶体生长期间，由于晶体不断地长大，温差逐渐变小，为保证淀积速率相同，应不断地调节生长体系与加热炉间的相对位置，以保持生长温度恒定在高 4℃左右，经一周左右时间，可得到长度为 1～2cm、截面积为 0.3～0.4 cm^2淡绿色近透明的六棱柱形单晶体.

2. ZnSe 晶体的主要性质[34]

熔点：1520℃.

对称性：点群为 T_d-$\bar{4}3m$. 空间群为 T_d^2-$F\bar{4}3m$.

晶胞参数：$a=5.667$Å.

透光波段：0.5～22μm.

折射率：$n_o=2.66$ ($\lambda=0.546\mu m$)，

$n_o=2.30$ ($\lambda=10.6\mu m$).

电光系数：$\gamma_{41}^{(\sigma)}=2.0\times10^{-12}$m/V ($\lambda=0.54\mu m$)，

$\gamma_{41}^{(s)}=2.0\times10^{-12}$m/V ($\lambda=0.633\mu m$)，

$\gamma_{41}^{(\sigma)}=2.2\times10^{-12}$m/V ($\lambda=10.6\mu m$).

3. ZnSe 晶体的主要用途

(1) 蓝色发光材料.

(2) 激光变频材料. 可用于氦氖激光变频和大功率激光器，在这个领域中，这种晶体是一种很有应用前景的材料.

(3) 红外电光调制材料.

(4) ZnSe 是一种制备 ZnSe 系列超晶格和多量子阱结构的材料.

二、β-ZnS(六方硫化锌)结构型晶体[16]

β-ZnS 晶体属于六方晶系，点群为 C_{6v}-$6mm$，空间群为 C_{6v}^4-$P6mc$，晶胞参数为 $a=3.84$Å，$c=5.18$Å，晶胞中含有 2 个化学式

分子，$Z=2$. 在 β-ZnS 晶体结构中，S^{2-} 成六方最紧密堆积，而 Zn^{2+} 占有 1/2 个四面体空隙，两种离子的配位数均为 4.

β-ZnS 晶体结构模型如图 6.5 所示.

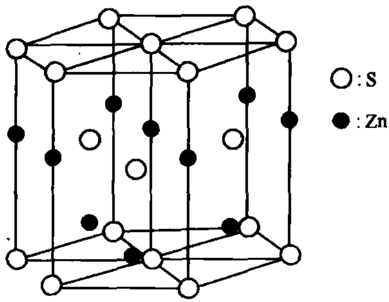


图 6.5 β-ZnS 晶体结构模型.

属于 β-ZnS 晶体结构型的二元化合物非线性光学晶体有 CdS，CdSe，BeO，ZnO，AlN，CaN，InN 等晶体，这些晶体的倍频系数($d_{ijk}^{2\omega}$)列于表 6.3 中[17].

从表 6.3 中可看出，对较典型 β-ZnS 型结构的 CdS 等晶体，其($d_{333}^{2\omega}/d_{311}^{2\omega}$)≈2，对于非典型 β-ZnS 型结构的 AlN 等晶体，正四面体沿 z 轴的畸变越大，$d_{333}^{2\omega}/d_{311}^{2\omega}$的比值也随之增大，这和实验事实是吻合的，只有对于 BeO 晶体来说，由于该晶体本身的结构特点所决定，使其计算值与实验值相差较大.

表 6.3 β-ZnS 结构型晶体的倍频系数(单位$\times10^{-9}$esu)

晶体	β－ZnS	CdS	CdSe	BeO	ZnO	AlN
$d_{333}^{2\omega}$(计算值)	－61	－118.2	－173	－3.9	－19.6	－25.8
$d_{311}^{2\omega}$(计算值)	17.9	52	79.2	0.44	6.1	3.52
$d_{333}^{2\omega}$(实验值)	－89±30	－105±30	－130±30	0.6±10%	－16.7±20%	18.5±85%
$d_{311}^{2\omega}$(实验值)	45±15	63±15	68±15	0.4±10%	5.0±20%	0.74±55%

人们常把 β-ZnS 结构型晶体作为电光材料来使用. β-ZnS 结构型晶体的电光系数见表 6.4.

表 6.4 β-ZnS 结构型晶体的电光系数(γ_{ik})[18,19]

晶体	电光系数(γ_{ik}) /($\times10^{-12}$m·V^{-1})	波长/μm	折射率	波长/μm
β-ZnS	$\gamma_{33}^{(s)}=1.8$	0.633	$n_3=2.709$	0.36
	$\gamma_{33}^{(s)}=1.7$	3.39	$n_1=n_2=2.705$	0.36
	$\gamma_{13}^{(s)}=0.9$	0.633	$n_3=2.368$	0.6
			$n_1=n_2=2.363$	0.6
CdSe	$\gamma_{33}^{(s)}=4.3$	3.39	$n_3=2.542$	1.15
	$\gamma_{13}^{(s)}=1.8$	3.39	$n_1=n_2=2.522$	1.15
			$n_3=2.471$	3.39
			$n_1=n_2=2.452$	3.39
ZnO	$\gamma_{33}^{(s)}=2.6$	0.633	$n_1=n_2=2.106$	0.45
	$\gamma_{13}^{(s)}=-1.4$	0.633	$n_3=2.015$	0.6
	$\gamma_{33}^{(s)}=1.9$	3.39	$n_1=n_2=1.999$	0.6
	$\gamma_{13}^{(s)}=0.96$	3.39	$n_2=1.9068$	4.0
CdS	$\gamma_{c}^{(\sigma)}=4$	0.589	$n_3=2.48$	0.63
	$\gamma_{51}^{(q)}=3.7$	0.589	$n_1=n_2=2.460$	0.63
	$\gamma_{c}^{(\sigma)}=5.5$	10.6	$n_3=2.3$	10.0
	$\gamma_{33}^{(s)}=2.4$	0.633		
	$\gamma_{13}^{(s)}=1.1$	0.633		

6.2.3 CdS 晶体

CdS 晶体是一种较典型的压电半导体材料,也是一种半导体光敏材料,20 世纪 60 年代,CdS 晶体又被人们作为一种非线性光学材料来使用.

1. CdS 单晶生长[26,29,35~37] 把用升华法或气相反应法制备出来的 CdS 微晶封在石英管中,使微晶在管的一端升华到另一端,逐渐地使单晶长大,其中的主要关键问题就是要很好地控制生长炉的温度梯度和晶体生长速率,只让一个晶核慢慢地长大.CdS 单晶气相垂直生长装置如图 6.6 所示.这种生长方法是,把经过高温纯化和热处理后的 CdS 粉末,封入直径为 15~20mm,长为 60~70mm 的石英管中,并接上一个小石英杆,籽晶夹在籽晶杆上,然后,把整个石英管置于熔化的 Sn 熔体中,盛 Sn 熔体的坩埚用石

墨制成，整个晶体生长体系密封、抽空、并充入氩气，炉温控制在1235～1250℃，恒温数小时，然后以1.2～1.5mm/h的速率提拉晶体，最后可生长出直径为ϕ15mm左右、长约30～40mm的优质CdS晶体.

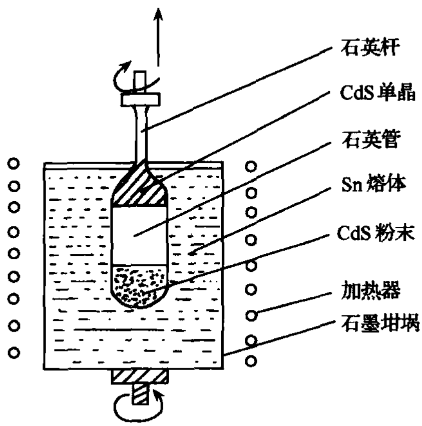


图6.6 CdS单晶汽相垂直生长装置示意图.

另外，使用热解金属有机化合物和氢化物体系，在绝缘衬底宝石(Al_2O_3)上作气相沉积，可制备出CdS薄膜晶体，反应式如下：

$$Cd(CH_3)_2 + H_2S \xrightarrow{475℃} CdS\downarrow + 2CH_4\uparrow.$$

沉积在宝石(Al_2O_3)衬底上或在开管体系中，用H_2携带CdS输运蒸汽，在Ge衬底上来生长CdS晶体薄膜。

2. CdS晶体的主要性质[34,38]

分子量：144.48.

密度4.82g/cm^3.

熔点：1500℃(压力为10atm时).

沸点：980℃(升华温度，1atm时).

溶解度：微溶于水.

Mohs硬度：3～3.5.

对称性：点群为C_{6v}-$6mm$，空间群为C_{6v}^4-$P6_3mc$.

热膨胀系数：$\alpha=3.5\times10^{-6}℃^{-1}$（$\parallel c$ 轴）. $\alpha=5.0\times10^{-6}℃^{-1}$（$\perp c$ 轴）；

导热率：0.0380cal/(℃・cm・s).

比热：0.0882cal/[(g・℃(273K)]；

介电常量：$\varepsilon_3^{(\sigma)}=10.33,\varepsilon_3^{(s)}=9.53,\varepsilon_1^{(\sigma)}=9.35,\varepsilon_1^{(s)}=9.02$；

透光波段：0.5～16μm.

不同波长的折射率列于下表：

波长/μm	n_o	n_e
0.515	2.743	2.726
0.524	2.681	2.680
0.600	2.493	2.511
0.800	2.374	2.392
1.00	2.334	2.352
1.25	2.312	2.320
1.40	2.304	2.321

电光系数(γ_{ik})

$\gamma_c^{(\sigma)}=4\times10^{-12}\mathrm{mV}^{-1}$ （$\lambda=0.633\mu m$），

$\gamma_{13}^{(\sigma)}=1.1\times10^{-12}\mathrm{mV}^{-1}$，

$\gamma_{33}^{(\sigma)}=2.4\times10^{-12}\mathrm{mV}^{-1}$，

$\gamma_{51}^{(\sigma)}=3.7\times10^{-12}\mathrm{mV}^{-1}$.

3. CdS 晶体的主要用途　可作为制造电光调制、四波混频相位共轭、激光诱导光栅、Gauss 激光束自聚焦等器件的材料. 制备量子点、量子阱 ZnS/HgS/ZnS/CdS 的衬底材料等.

6.2.4 CdSe 晶体

CdSe（硒化镉）是直接跃迁宽带隙的Ⅱ-Ⅵ族化合物，CdSe 晶体是一种很好的光电导材料，它是一种重要的激光非线性多量子阱材料. 高电阻率的 CdSe 单晶体可用于制造室温核辐射探测器，且有禁带宽度大($E_g=1.7$eV)，与 CdTe 和 HgI_2 探测器相比，漏电

流小、不易潮解等优良性能.在非线性光学通讯等方面具有潜在的应用前景.

1. CdSe 单晶生长[39~44]　CdSe 的熔点较高(1264℃),构成 CdSe 晶体的两种组分的蒸气压又较大,因此制备优质大尺寸 CdSe 单晶有较大的难度.

制备 CdSe 单晶有多种方法,诸如:熔体生长法[40]、移动溶剂生长法[41]、温度梯度熔体区熔法和垂直气相无籽晶生长法等.从熔体中生长 CdSe 单晶往往需要采用比较复杂的高压育晶设备,因此,一般地多采用气相法生长单晶,在生长单晶的同时对晶体原料有提纯作用,并且生长设备也比较简便.

传统的气相法生长 CdSe 单晶是采用高纯 Cd 和 Se 合成后,将合成的 CdSe 多晶原料装入生长安瓿中生长单晶,或者利用市售的高纯 CdSe 多晶料直接生长.这样在单晶生长前,CdSe 多晶料都不可避免的接触到外界污染源,使原料受到二次污染,针对这种情况,可采用多级气相提纯和气相生长在同一个安瓿中进行的方法,整个操作过程不进行晶体原料的转移,从而便避免了晶体原料受到二次污染,有利于生长优质高电阻率的 CdSe 单晶.

提纯生长石英安瓿所设计的形状,如图 6.7 所示.安瓿的总长度为 60cm,分为晶体生长段(BD)和原料提纯段(AB),生长段长约 20cm,提纯段长约 40cm.籽晶带形状如枣核,有利于在籽晶带处形成单个晶核.

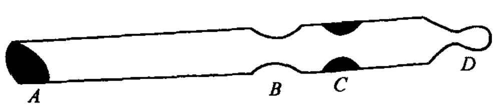


图 6.7　安瓿的形状.

将 6N 纯度富 Cd 的 CdSe 多晶原料(Cd 原子 mol%为 51.2%,Se 原子 mol%为 48.8%),用多级气相提纯法进行提纯.将原料装在安瓿提纯段的 A 区,在对提纯生长安瓿抽真空的同时,将原料区加热到 300℃,使低熔点物质挥发;然后在 3.99×

10^{-4}Pa 真空度下封结安瓿;在源区温度为 950℃,沉积区温度为 750℃,温度梯度为 20℃/cm 的条件下,将原料赶向生长段 BD,经过多次提纯后,原料被赶至 B 区约 8cm 的生长管内 C 处,在长约 2cm 的带状区内形成蜂窝状结构,而在提纯段留下高熔点杂质,然后在 B 处封结. 这样在生长管内留下的是提纯后的超高纯 CdSe 原料,不会再次接触外界污染源,避免了晶体原料受到二次污染.

晶体生长设备为单温区管式电阻炉,温场分布如图 6.8 所示.

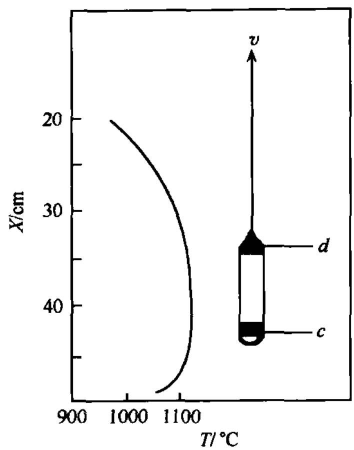


图 6.8 温度剖面和生长安瓿在管式电阻炉中的位置.
图中:d 为 CdSe 单晶;c 为多晶 CdSe 原料.

CdSe 晶体生长时,首先将生长安瓿籽晶带置于温度最高处,停留一段时间,将原料进行高温聚集,使原料的比表面积缩小,并趋于稳定;然后快速提升安瓿,清洗籽晶带中的残留物,待源区 c 处和生长区 d 处达到一定温差后,以 5mm/d 的速度开始提升安瓿,在随后的生长过程中,逐渐降低提升速度,这样在晶体生长整个过程中可以保持 CdSe 晶体速度不变,有利于得到高质量的单晶. 生长的典型工艺参数为,起始的源区温度为 1120℃,初始提升速率为 5mm/d,生长周期为 14~20d,可生长出尺寸为ϕ14mm×

45mm 的优质 CdSe 单晶体.

2. CdSe 晶体的主要性质[12,13,45~51]

对称性：点群为 C_{6v}-$6mm$，空间群：C_{6v}^4-$P6_3mc$.

光性：正光性单轴晶 $n_e > n_o$.

透光波段：0.75～20μm.

折射率色散关系（λ/μm）公式如下：

$$n_o^2 = 4.2243 + \frac{1.768\lambda^2}{\lambda^2 - 0.227} + \frac{3.12\lambda^2}{\lambda^2 - 3380},$$

$$n_e^2 = 4.2009 + \frac{1.8875\lambda^2}{\lambda^2 - 0.2171} + \frac{3.6461\lambda^2}{\lambda^2 - 3629}.$$

折射率标准值如下表所列：

λ/μm	n_o	n_e
1.06	2.5375	2.5572
2.36	2.4622	2.4818
10.6	2.4266	2.4445

有效非线性光学系数：

$$d_{oeo} = d_{eoo} = d_{15}\sin Q.$$

非线性光学系数：

$$d_{15}(10.6\mu m) = (0.2 + 0.02)d_{36}(GaAs)$$
$$= (1.8 \pm 0.18) \times 10^{-11} m/V.$$

晶体表面损伤阈值列于下表：

λ/μm	τ_p/ns（脉宽）	$I/10^7 W\cdot cm^{-2}$（阈值）
1～2	10	>5
1.833	300	3
2.36	30	5

线性吸收系数如下表所列：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
1.06	0.02
1.32	0.01
4	0.04
10.6	0.016
16	0.72

CdSe 晶体的电子陷阱密度和电阻率的比较[51]

晶体	多级提纯垂直气相生长的	退火前的	Se 退火的	TGSZ*	TGSZ**
陷阱密度 $/cm^{-3}$	$(1.45\sim2.18)\times10^{8}$	—	1.4×10^{13}	10^{12}	5×10^{10}
电阻率 $/(\Omega\cdot cm)$	1.05×10^{7}	0.21×10^{2}	10^{12}	5×10^{6}	10^{9}

* · * *:温度梯度熔体区熔法(TGSZ).

*温度梯度熔性区熔法(TGSZ);Burger A, Rothm. J. Crys. Growth. 1984(67):507

* *温度梯度熔体区熔法(TGSZ):Roth M, Burger A. Appl Phys. Lett. 1988(52):1234

3. CdSe 晶体的主要用途

(1) CdSe 晶体为重要的光电导材料.

(2) 激光非线性多量子阱材料,能在可见光波段工作.

(3) 高电阻率的 CdSe 单晶为制造室温下核辐射探测器重要材料.

§ 6.3 三元化合物晶体[5,52]

现在已研究过的能用于非线性红外频率转换的三元化合物晶体有:硫镓银($AgGaS_2$)、硒镓银($AgGaSe_2$)、硫砷银(Ag_3AsS_3)、硫锑银(Ag_3SbS_3)、砷锗镉($CdGeAs_2$)、磷锗锌($ZnGeP_2$)、硫镓汞

($HgGa_2S_4$)、硒砷铊(Tl_3AsSe_3)、碲镉汞($HgCdTe_2$)等晶体.就当前研究与应用的情况来看,由于这类晶体组成复杂,在进行晶体生长时,晶体的化学计量比难于控制,蒸气压较大,加之有的有毒等原因,因此,这类晶体生长的难度较大,一般所生长的晶体质量较差,从而限制了这类晶体的应用.

下面仅就研究得比较多的 $AgGaS_2$ 等晶体为实例进行简要的概述.

6.3.1 $AgGaS_2$ 晶体

硫镓银($AgGaS_2$)晶体属于黄铜矿型结构,点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$,晶体结构模型如图 6.9 所示[53]

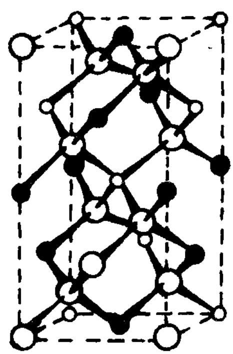


图 6.9 $AgGaS_2$ 晶体的结构模型.

在 $AgGaS_2$ 晶体结构中,Ag,Ga,S 三种原子形成四面体,阴离子 S^{2-} 位于四面体的中心,阳离子 Ag^+,Ga^{3+} 分别占据四面体的四个顶角位置,在每一个结构层中,阳离子 Ag^+,Ga^{3+} 都按一定的顺序排列,在第一层和第五层正方柱的顶面与底面上,Ga^{3+} 离子位于正方形的 4 个顶角,而 Ag^+ 离子居于中心,第三层的情况正好相反,正方形的四个顶角位置为 Ag^+ 离子,而中心为 Ga^{3+} 离子;第二层和第四层上两个 Ag^+ 离子和两个 Ga^{3+} 离子成十字形交叉排列,同时在第二和第四层的阳离子 Ag^+ 的下面为阳离子 Ga^{3+},

反之亦然，所有四面体基团的取向一致，因此晶体呈半面像，有利于电极化的发生.

在Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族三元化合物中，$AgGaS_2$晶体作为非线性光学材料应用时，其突出特点是它的双折射率大，使之能够在0.5～12μm之间的绝大部分透光波段范围内，实现相位匹配，特别是用于波长$\lambda=1.06\mu m$的Nd：YAG激光泵浦的光参量振荡器上，可把红外辐射调谐到双光子吸收的波长，有人还发现$AgGaS_2$晶体的混频红外辐射现象.

1. $AgGaS_2$晶体生长[54,55]　$AgGaS_2$多晶原料在合成时难度较大，在反应温度下，硫(S)的蒸气压超过了20atm，容易导致石英安瓿炸裂. 可采用二温区气相输运振荡法来合成高纯单相致密的$AgGaS_2$多晶原料；采用改进的坩埚下降法来生长$AgGaS_2$单晶.

(1) $AgGaS_2$多晶原料合成. 采用高纯Ag，Ga和S单质为原料，按1∶1∶2的化学计量比(富S：0.5%)配料. 原料封结于(真空度为1.5×10^{-3}Pa)半径为2cm，长度为36cm的厚壁石英安瓿中，S和Ag，Ga分别位于安瓿的两端，盛S的一端称A端，装Ag，Ga的一端叫B端. A端炉口水平朝下倾斜约20°，且在安瓿两端及炉子的中部安装铂铑-铂热电偶，并用精密的控温系统实时监控，合成炉及温场分布如图6.10所示[55]

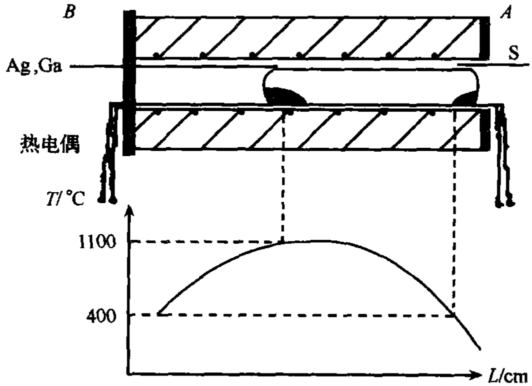


图6.10　合成炉及其温场分布示意图.

$AgGaS_2$ 多晶原料合成时，首先以 3℃/min 的速率加热安瓿到 760℃，并保温 8h，A 端的 S 蒸气输运到 B 端与 Ag，Ga 反应，然后以 1℃/min 的速率加热到 900℃，并保温 8h，直到 A 端的 S 液体已完全输运到 B 端参加反应，再以相同速率加热到 1060℃，保温 48h，同时逐渐使 B 端炉口水平朝下倾斜约 20°，使原料充分反应，最后在 900℃和 1060℃之间进行数次振荡，以快速变化的温差为驱动力，加快熔体对流，促进化合反应的充分进行，同时促使熔体内富余的 S 蒸气逸出，最后于 10h 内降至室温，取出安瓿，可获得表面反光的黄色晶块，X 射线粉末衍射图谱证明，所合成的原料是单相的 $AgGaS_2$ 多晶.

(2) $AgGaS_2$ 单晶生长. 将多晶 $AgGaS_2$ 原料在玛瑙钵中研磨成粉末，在 1.4×10^{-3}Pa 的条件下，封结于内径为 15mm，长度为 100mm，籽晶袋内径为 4mm 长度为 15mm，内半角为 20°的石英安瓿中；如图 6.11 所示[55]，该种形状的安瓿，有利于通过晶体生长几何淘汰而形成单核生长.

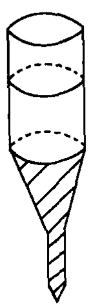


图6.11 生长安瓿的形状示意图.

晶体生长过程中，先将装有原料的安瓿置于二温区管式生长炉中. 生长炉上炉温度为 1100℃，下炉温度为 750℃，固液界面附近温梯为 45℃/cm，以 2℃/min 的速率加热上炉至 1100℃，并同步加热下炉至 750℃，安瓿在此温度条件下保温 12h. 然后以 10mm/d 的速率下降安瓿，原料开始成核并生长. 生长结束后，以 1℃/min 的速率降至室温. 采用上述方法，可生长出直径为 15mm，长度为 30mm 完整性较好的 $AgGaS_2$ 单晶体.

2. $AgGaS_2$ 晶体的主要性质[12,13,56~61]

对称性：点群：D_{2d}-$\bar{4}2m$　　空间群：D_{2d}^{12}-$\bar{4}2d$.

晶胞参数：$a=5.756$ Å，$c=10.301$ Å.

熔点：1020℃；密度：4.48g/cm³；Mohs 硬度：3～3.5.

光性：负光性单轴晶 $n_o>n_e$.

透光波段：0.47～13μm.

折射率色散关系(λ/μm)公式如下：

$$n_o^2 = 3.6280 - \frac{2.1686\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1003} + \frac{2.1753\lambda^2}{\lambda^2 - 950},$$

$$n_e^2 = 4.0172 + \frac{1.5274\lambda^2}{\lambda^2 - 0.131} + \frac{2.1699\lambda^2}{\lambda^2 - 950}.$$

折射率标准值如下表所列：

λ/μm	n_o	n_e
0.53	2.6458	2.6227
0.694	2.5231	2.4727
1.06	2.4508	2.3966
5.3	2.3954	3.3421
10.6	2.3466	2.2924

典型谐波产生的相位匹配角实验值

λ/μm	$Qpm/(°)$	备注
10.6→5.3(SHG)	67.5	o+o→e
5.3→2.65	32	o+o→e
2.1284→1.0642	54.23	o+o→e
10.6+2.65→2.12	34.8	o+o→e
10.6+5.3→3.533	58.15°	e+o→e

只有一个倍频系数

$$d_{36}(10.6\mu\text{m}) = (0.15 \pm 0.03)d_{36}(\text{GaAs})$$
$$= (1.34 \pm 0.25) \times 10^{-11}\text{m/V}.$$

有效倍频系数

$$d_{\text{eff}}^{\text{ooe}} = d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi,$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{oee}} = d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi.$$

线性电光系数：

$$\gamma_{41}^7 : 40^+ / -0.2,$$

γ_{63}^{T}：3.0+/−0.1.

晶体表面损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(\times 10^6 W \cdot cm^{-2})$
0.59	500	2
0.59	50×10^3	2
0.625	500	3
0.694	10	20
0.694	30	4
1.06	35	25
1.064	0.02	3×10^3
10.6	150	10
10.6	200	25

线性吸收系数(α)：$\alpha<0.09cm^{-1}$.

3. $AgGaS_2$ 晶体的主要用途　$AgGaS_2$ 晶体的应用包括 Nd：YAG 激光泵浦 的 OPO.

钛宝石与染料激光差频、CO_2 激光和频、以及 9～11μmCO_2 激光倍频、三倍频.

用 $AgGaS_2$ 变频输出的光源覆盖 2～12μm 范围. 在红外非线性光学晶体中，$AgGaS_2$ 是惟一可采用 Nd：YAG 激光泵浦而进行 OPO 的材料，而与其他 Nd：YAG 泵浦的晶体 KTP. LN 晶体相比，$AgGaS_2$ 又具有大的非线性光学系数，如$d_{36}(AgGaS_2)$为d_{36}(KTP)的 8 倍.

以 $AgGaS_2$ 晶体制成的变频器件，可广泛地应用于激光通讯和红外遥感等领域.

6.3.2　$AgGaSe_2$ 晶体

硒镓银($AgGaSe_2$)是一种重要的红外非线性光学晶体材料. 利用 $AgGaSe_2$ 晶体对激光变频、光参量振荡可以获得 2.5～18μm 宽带连续调谐中红外相干光.

$AgGaSe_2$ 单晶同 $AgGaS_2$ 单晶一样，也是一种 Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ 化合物半导体，其结构为黄铜矿型结构，点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$，晶胞参数为

$a=5.9877$ Å, $c=10.8836$ Å. $AgGaSe_2$ 晶体在常温下呈深灰色，熔点为 860℃，从熔点冷却至室温时，沿 c 轴方向存在着反常热膨胀现象. $AgGaSe_2$ 晶体一般采用坩埚下降法来生长，由于它沿 c 轴方向存有反常热膨胀效应，因此在晶体生长冷却过程中易于炸裂，加之 Se 易挥发，在结晶原料合成和晶体生长过程中易引起晶体的化学配比偏离，因此极难获得完整的高光学质量的单晶体.

自 20 世纪 90 年代以来，$AgGaSe_2$ 的单晶生长取得较大的进展，主要是克服晶体冷却 c 向膨胀的开裂问题以及消除低温相沉淀的热退火技术. 然而，优质大尺寸晶体的重复生长仍有一些困难.

1. $AgGaSe_2$ 晶体生长[62~67]　生长优质大尺寸 $AgGaSe_2$ 单晶，首先是高纯的晶体原料合成与生长方法的改进.

(1) $AgGaSe_2$ 结晶原料的合成. $AgGaSe_2$ 晶体是由低熔点的 Ga、挥发蒸气压较高的 Se 和具有高迁移率的 Ag 所组成的，因此，当生长晶体时，欲控制化合物的化学配比是很困难的. 为了获得理想化学配比、均匀的黄铜矿型结构的 $AgGaSe_2$ 多晶化合物，可以选择二元化合物 Ag_2Se 和 Ga_2Se_3 作为原料来合成，也可以直接用高纯的 Ag，Ga，Se 作为原料来合成.

Ag_2Se 和 Ga_2Se_3 在 Ag-Se 和 Ga-Se 相图上分别是稳定的二元化合物，同时有比 $AgGaSe_2$ 高得多的熔点，两者化合后，熔点降低，单质不会损失，易于保证 $AgGaSe_2$ 的化学配比，因此，用 Ag_2Se 和 Ga_2Se_3 合成 $AgGaSe_2$ 结晶原料时，按 $Ag_2Se : Ga_2Se_3 = 1 : 1$ 的比例进行配料，合成温度控制在 1000℃左右.

用高纯的 Ag，Ga，Se 单质直接合成 $AgGaSe_2$ 时，原料 Ag，Ga，Se 按 $AgGaSe_2$ 分子的化学配比进行配料，混合磨细后装入洗净烘干、内壁镀有碳层的石英安瓿中，抽空至 1.33×10^{-4}Pa 时进行封结，为了避免此安瓿破裂，通常是将装有原料真空密封的石英反应安瓿再真空封入一根石英管内，形成双层导管式的反应安瓿，然后置于管式炉中进行烧结合成，以 3～5℃/min 的速率升温至 700℃，保温 24h，再以同样速率升温至 1040℃，保温 48h，然后自

然冷却到室温，即可获得 $AgGaSe_2$ 多晶原料.

上述两种合成方法均可采用，其关键的问题是在合成过程要力求避免污染，合成技术是否严密可靠.

(2) AgGaSe 晶体生长[62]. $AgGaSe_2$ 晶体属于正方晶系，自高温冷却时，c 轴方向有反常膨胀效应，因此只有在生长方向与 c 轴近似平行时，方可获得完整晶棒. AgGaSe 晶体的生长采用 c 向籽晶 Bridgman 方法. 并对传统的 Bridgman 法在工艺上进行改进. 生长用的石英坩埚是采用石墨模真空热解成型制备的. 坩埚清洗后，在 1000℃温度进行丙酮热解涂碳. 调整丙酮含量 2%～5%，可以蒸镀较厚的碳膜. 然后将镀碳坩埚在空气中用氢氧焰烘烧，以便消除碳膜上附着的微碳粒，使碳膜致密均匀光滑.

将[001]取向的 ϕ5mm×(15～20)mm 籽晶置于坩埚底部晶囊中，小心地装入合成的 $AgGaSe_2$ 多晶料，抽真空至 1.3×10^{-3}Pa 后，将坩埚封结.

采用二温区竖立式下降炉生长 $AgGaSe_2$ 单晶. 通过多次重复实验，以确定适宜的上炉温度为 T_m($AgGaSe_2$ 晶体熔点温度)+50℃；下炉温度为 T_m-20℃，两炉间过渡区长 度为 5cm. 通过一根位于坩埚轴心的毛细管，用 Pt-Rh 热偶测得固液界面温度梯度约为 20℃/cm，生长坩埚先位于下炉，待炉温升至设定值以后，使坩埚缓慢上升，待上部的 1/3 晶体原料熔化，坩埚滞留一天时间，然后逐渐上升熔化全部原料，籽晶也部分熔融. 此一过程可采用一根捆绑于籽晶囊外面的跟踪热偶来控制的.

以后接着使坩埚按设定的速度下降，促成了 $AgGaSe_2$ 晶体沿籽晶的取向生长. 生长结束时，以 50℃/h 的速率降至室温. 采用此种方法，可较稳定地生长出优质大尺寸 $AgGaSe_2$ 单晶.

2. $AgGaSe_2$ 晶体的主要性质[12,13,41,68～71]

对称性：点群：D_{2d}-$\bar{4}2m$.

空间群：$D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$.

晶胞参数：$a=5.9920$Å，$c=10.9963$Å.

熔点：851℃.

密度：5.70g/cm^3.

能带宽度：1.83eV.

光性：负光性单轴晶．$n_o > n_e$.

透光波段：0.71～18μm.

折射率色散关系(λ/μm)公式如下：

$$n_o^2 = 4.6453 + \frac{2.2057\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1879} + \frac{1.8377\lambda^2}{\lambda^2 - 1600},$$

$$n_e^2 = 5.2912 + \frac{1.3970\lambda^2}{\lambda^2 - 0.2845} + \frac{1.9282\lambda^2}{\lambda^2 - 1600}.$$

折射率标准值列于下表：

λ/μm	n_o	n_e
1.06	2.7005	2.6759
5.3	2.6140	2.5823
10.6	2.5915	2.5583

相位匹配角：对 10.6μmSHG 的相位匹配角为 $\theta_I = 52°, \theta_{II} = 35°$.

有效非线性光学系数

$$d_{ooe} = d_{36}\sin\theta\sin2\varphi,$$

$$d_{eoe} = d_{oee} = d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi.$$

非线性光学系数

$$d_{36}(10.6\mu m) = (0.37 \pm 0.04)d_{36}(GaAs) = (3.3 \pm 0.3) \times 10^{-11} m/V.$$

晶体表面损伤阈值列于下表：

λ/μm	τ_p/ns(脉宽)	工作方式	I/(×10^{6}W·cm^{-2})(阈值)
1.06	35	单脉冲	30
1.06	35	多脉冲	11
10.6	200		2

线性吸收系数(α)：$\alpha = 0.089 cm^{-1}$ (λ=10.6μm).

3. $AgGaSe_2$ 晶体的主要用途

(1) $AgGaSe_2$ 晶体的 I 型相位匹配基频波长范围为 3～

$13\mu m$,是可调谐 CO_2 激光二倍频、三倍频的适宜材料.

(2) 利用 $AgGaSe_2$ 晶体的变频、光参量振荡(OPO),可获得 $2.5\sim18\mu m$ 宽带连续调谐中红外相干光.

(3) 利用 $AgGaSe_2$ 晶体 I 型切割的倍频元件,可实现可调谐 CO_2 激光多波长倍频,可获得 $10.288\mu m$ 倍频 26%的峰值能量转换效率.

(4) AgGaSe 晶体可用来制作红外参量振荡器. 用 $1.34\mu m$ 的 Nd：YAG 泵浦激光和 $2.05\mu m$ 的 Ho：YLF 泵浦激光时,能在 $1.6\sim1.7\mu m$,$6.7\sim6.9\mu m$ 和 $2.65\sim9.02\mu m$ 范围内连续可调谐,脉冲能量超过 3mJ,峰值功率接近 100kW,转换效率达 18%,用 $2.05\mu m$ 的泵浦激光时,最佳设计的光参量振荡器(OPO),能在 $2.5\sim12\mu m$ 波长范围内连续可调谐. 几乎覆盖了全部调谐范围.

(5) $AgGaSe_2$ 晶体具有足够大的双折射率,同时能满足 3 个频率的相位匹配,可以实现对波长短至 $1.2\mu m$ 的 3 个光波的混频过程;对 $3\sim18\mu m$ 波长范围内的混频信号能实现相位匹配,因此,AgGaSe 晶体是制作红外混频器件的很好的晶体材料.

(6) AgGaSe 晶体可用来制作红外远程测距仪,在激光通讯和军事技术方面有广泛的用途.

6.3.3 Ag_3AsS_3 晶体

Ag_3AsS_3 晶体属于硫砷银矿型结构,点群为 C_{3v}-$3m$,在此晶体结构中,AsS_3 基团占据菱面体的每一顶点和中心,AsS_3 基团为以 As 为顶点的三方锥,所有这些锥的顶点都沿着三次对称轴排列.

Ag_3AsS_3 晶体一般可采用熔体下降法来生长,在结晶原料合成和晶体生长过程中,要防尘防毒,严格控制温场及其下降速度,这是生长高光学质量 Ag_3AsS_3 晶体的关键.

Ag_3AsS_3 晶体的主要性质[12,13,72~77]

对称性点群:C_{3v}-$3m$.

光性:负光性单轴晶 $n_o>n_e$.

透光波段：0.6～13μm.

折射率色散关系（λ/μm）：

$$n_o^2 = 9.220 + \frac{0.4454}{\lambda^2 - 0.1264} - \frac{1733}{1000 - \lambda^2},$$

$$n_e^2 = 7.007 + \frac{0.3230}{\lambda^2 - 0.1192} - \frac{660}{1000 - \lambda^2}.$$

折射率的标准值列于下表：

λ/μm	n_o	n_e
0.694	2.9563	2.6903
1.06	2.8163	2.5822
10.6	2.6960	2.5033

有效非线性光学系数

$$d_{ooe} = d_{15}\sin\theta - d_{22}\cos\theta\sin3\varphi,$$

$$d_{eoe} = d_{oee} = d_{22}\cos^2\theta \cdot \cos3\varphi,$$

相位匹配角：对 10.6μm 的 SHG：$\theta_1 = 22°33'$.

非线性光学系数

$$|d_{15}(10.6\mu m)| = 0.13 d_{36}(GaAs) = (1.13 \pm 0.25) \times 10^{-11} m/V,$$

$$|d_{22}(10.6\mu m)| = 0.2 d_{36}(GaAs) = (1.80 \pm 0.25) \times 10^{-11} m/V,$$

$$d_{36}(GaAs) = 9 \times 10^{-11} m/V.$$

晶体表面损伤阈值列于下表：

λ/μm	τ_p/ns（脉宽）	$I/(\times 10^6 W \cdot cm^{-2})$（阈值）
0.694	14	3
0.694	25	10
1.06	18.20	20
1.064	0.02	6×10^3
10.6	220	50

线性吸收系数 $\alpha(T=300K)$ 列于下表：

$\lambda/\mu m$	偏振类型	α/cm^{-1}
0.593	e	1.61
0.633	o	1.83
0.633	e	1.59
0.679	o	0.83
1.06	—	0.2
9.2	—	0.29
9.3	e	0.53
10.6	—	0.45
14	—	100
20	—	10

线性吸收系数 $\alpha(T=77K)$列于下表：

$\lambda/\mu m$	偏振类型	α/cm^{-1}
0.593	e	0.89
0.633	o	0.81
0.633	e	0.64
0.679	o	0.64
9.3	e	0.25

双光子吸收系数(β)：$\beta=2\times10^{-8}cm\cdot W^{-1}(\lambda=1.06\mu m)$. Ag_3AsS_3 晶体是一种红外频率转换晶体材料.

6.3.4 $CdGeAs_2$ 晶体[52]

$CdGeAs_2$ 单晶体可采用立式熔体坩埚下降法来生长，要求炉温的温度梯度小于 5℃/cm，晶体的生长方向一般为〈110〉或〈102〉方向.

$CdGeAs_2$ 晶体的主要性质[12,13,46,78~81]：

熔点：662℃.

对称性：点群 D_{2d}-$\bar{4}2m$.

光性：正光性单轴晶 $n_e>n_o$.

透光波段：2.4～18μm.

折射率色散关系($\lambda/\mu m$)公式如下：

$$n_o^2=10.1064+\frac{2.2988\lambda^2}{\lambda^2-1.0872}+\frac{1.6247\lambda^2}{\lambda^2-1370},$$

$$n_e^2 = 11.8018 + \frac{1.2152\lambda^2}{\lambda^2 - 2.6971} + \frac{1.6922\lambda^2}{\lambda^2 - 1370}.$$

折射率标准值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
5.3	3.5304	3.6209
10.6	3.5046	3.5911

有效非线性光学系数

$$d_{oeo} = d_{eoo} = d_{36}\sin\theta\sin2\varphi,$$

$$d_{eeo} = d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi.$$

相位匹配角：对 10.6μm SHG 相位匹配角 $\theta_{I} = 52°, \theta_{I} = 35°$.

非线性光学系数

$$d_{36}(10.6\mu m) = (2.6 \pm 0.4)d_{36}(GaAs)$$

$$= (2.35 \pm 0.38) \times 10^{-10} m/V.$$

晶体表面损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(\times 10^7 W \cdot cm^{-2})$
10.6	160	4

线性吸收系数(α)列于下表：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
5.85	1.5
9～11	0.23
2.4～9	—
11～18	>0.23
10.6～11.7	0.5
5	0.4(T=77K)
10	0.1(T=77K)
10.6～11.7	0.14(T=77K)

$CdGeAs_2$ 晶体是现有三元化合物中透光波段较宽、倍频系数(d_{36})和折射率(n)最大的一种红外非线性光学材料，常用于红外激光变频方面.

6.3.5 $TlAsSe_2$ 晶体

$TlAsSe_2$ 晶体是目前被人们颇为重视的一种红外非线性光学材料，同时它也是一种性能优良的声光晶体. 这种晶体透光波段为1～17μm，非线性光学系数比 KDP 晶体的要高 1～2 个数量级，适用于红外激光倍频和混频，在光通信、红外探测等军用方面也有重要的应用. $TlAsSe_2$ 晶体还是一种红外 CO_2 激光器必备的调谐晶体.

$TlAsSe_2$ 晶体具有优于常用的 TeO_2，$PbMoO_4$ 等晶体的声光性能，利用它可制作声光调制器、偏转器等声光器件，在激光打印、彩色显示、电子调谐、多光谱成像、信息处理等方面有重要的应用价值.

$TlAsSe_2$ 晶体属难生长的晶体，而且有剧毒，欲获得优质大尺寸晶体是比较困难的.

6.3.6 $HgCdTe_2$ 晶体

$HgCdTe_2$ 晶体是一种红外光电子技术方面的关键性材料，在航天、军事等高新技术方面有着重要的应用. 现已广泛地应用于气象预报、地球资源探测、侦察预警、导弹制导、光电对抗等作战武器系统和民用多元红外探测器等方面.

$HgCdTe_2$ 晶体一般可采用熔体定向凝固法(即 Bridgman 法)来生长，也可用气相输运法(CVT 或 PVT)，以 HgI_2 为输运剂的 $HgCdTe_2+HgI_2$ 体系中生长 $HgCdTe_2$ 晶体，熔体生长法适用于生长大面积和高质量的单晶，气相输运法生长速率低，但其优点是生长出来的晶体的点缺陷密度和位错密度较低. 熔体法生长的 $HgCdTe_2$ 晶体通常存有小角晶界镶嵌块结构的亚结构和高点缺陷浓度，这样就严重地影响了晶体的技术应用. 之所以会出现这种情况，在很大程度上与晶体生长界面与生长成的晶体都同安瓿壁接触有关. 人们对 $HgCdTe_2$ 晶体研究的热点在于晶体组分的均匀性、晶体结构的完整性、晶体生长过程中合金无序对晶体微区组分

起伏的影响，$Hg^{2+}Cd^{2+}$离子的团聚效应对 $HgCdTe_2$ 晶体光电性质的影响等方面. 在微重力环境下生长 $HgCdTe_2$ 晶体正是解决这些问题的最佳途径之一.

早在 1978 年，原苏联和波兰合作在礼炮 6 号空间站上定向凝固生长出 $HgCdTe_2$ 晶体，生长速度 $v \leqslant 3mm/h$，获得的晶体结构和组分均匀性均优于地面生长的晶体. 1985 年，美国发表的空间站计划中把 $HgCdTe_2$ 空间晶体生长拟作一个商业项目. 我国于 1987 年在回地卫星上搭载做了 $HgCdTe_2$ 原始多晶锭熔化后关电凝固，然后退火再结晶的实验. 1992 年，又在回地卫星上做了 $HgCdTe_2$ 的正常凝固试验.

近年来，有人对 Ⅱ - Ⅵ 族三元化合物半导体型材料进行了研究和实验，诸如有人进行了 $HgZnTe_2$，$CdZnTe_2$ 和 $HgCdSe_2$ 等晶体的空间实验，并试验了用强磁场搅拌 $HgZnTe_2$ 和 $HgMnTe_2$ 熔体的单晶生长. 对这些晶体的研究大多集中在晶体的组分、晶格结构对光电性能影响和重力场对晶体生长的影响.

6.3.7 $ZnGeP_2$ 晶体[82,83]

$ZnGeP_2$ 晶体（简称 ZGP 晶体）是一种很有发展前途的红外非线性光学晶体材料. ZGP 是一具有黄铜矿结构型的半导体三元化合物. 点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$，透光范围：0.7～12μm，与众所瞩目的红外非线性光学晶体 $AgGaS_2$，$AgGaSe_2$ 等相比，它的非线性光学系数 $d_{eff}=75pm/V$，约为 $AgGaSe_2$，$TlAsSe_3$ 的 2～3 倍，机械性能良好，便于加工、热性能优良等优点，在红外倍频、混频和光参量振荡中有很好的应用前景.

将适量的高纯 Ge，Zn 和 P 按化学计量比称取，并使 P 稍过量，装于内壁镀热解碳的石英管中，抽真空后封结；然后将料管放于立式反应炉中，按下述程序升温：首先以 50℃/h 的速度升至 530℃，恒温 24h；再以 5℃/h 的速率升至 750℃，然后改升温速率为 20℃/h，升温至 950℃，并恒温数小时，最后再升至 1050℃，恒温数小时；然后按一定的速度下降料管，直至全部原料移出热区凝

固成固体后，关闭电源，待冷却至室温，取出料锭. 经测定料锭的密度为 4.15g/cm^3，与理论值一致，利用 X 光粉末衍射图谱，料锭为单晶 $ZnGeP_2$ 多晶[82].

采用水平梯度凝固技术，以 ZGP 多晶为原料，可获得 7mm×10mm×20mm 优质 ZGP 单晶[83].

ZGP 单晶为红外光参量振荡器和微微—毫微微秒光参量发生器的优选材料之一. ZGP 光参量振荡器调谐的波长范围为 3.8～12.4μm. OPO的泵浦阈值小于 1mJ.

§6.4 $CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ 和 $AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$ 固溶体晶体[84]

对于非线性光学晶体而言，如果能够有效地控制它的双折射率，这样在对晶体的使用上是非常有利的. 例如以角度调谐的相位匹配波长，可以通过晶体的双折射率来加以扩展，还可能实现非临界相位匹配(90°相位匹配).

对于具有黄铜矿结构型的固溶体晶体，它的双折射率可以通过改变固溶体组成的方法来改变. 固溶体 $CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ 晶体在 10μm 处的双折射率，可以选择介于 0.01 和 0.09 之间的任何双折射率值，这里 0.01 和 0.09 分别为纯 $CdGeP_2$ 和 $CdGeAs_2$ 的双折射率值. 固溶体 $AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$ 晶体中的任一双折射率值可选在 0.03～0.05 的范围内，而 0.03 和 0.05 分别为纯 $AgGaSe_2$ 和 $AgGaS_2$ 的双折射率. 另外，采用黄铜矿结构型的固溶体晶体作为非线性光学材料的另一优点是，固溶体晶体的透光范围可以进行适当地调整，以适用于某些特殊用途.

6.4.1 固溶体单晶生长

$CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ (x=0.1，0.2，0.3 和 0.5)和 $AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$ (x=0.3 和 0.5)单晶可采用熔体坩埚下降法来生长. 用高纯单质来制备化合物结晶原料，高温熔融淬火，然后粉碎，封入真空

涂碳的石英坩埚中，坩埚内径为 10～15mm，并带有一毛细管尖端，这是为了将熔体组分过冷减低到最小限度，晶粒在毛细管尖端，由于结晶的自然淘汰作用，便可获得大颗粒单晶. 将装好结晶原料的坩埚，置于一双温区生长炉的上部高温区，使原料熔化，然后缓慢地以一定速度下降，当生长炉进入低温区时，晶体作定向生长. 为了防止坩埚碎裂，要在第一个盛料的坩埚外面套上第二个坩埚，同时防止晶体氧化.

6.4.2 固溶体单晶的一些性质

(1)$CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ 和 $AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$ 晶体在室温下的光吸收边的位置，随着固溶体组分变化，基本上都呈线性关系.

(2)$CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ 晶体的双折射率随波长的变化呈正值；而 $AgGa(Se_{1-x}S_x)_2$ 晶体的双折射率随波长的变化呈负值.

(3)对黄铜矿型结构的固溶体正光性单轴晶而言：SHG 相位匹配：I 型相位匹配的有效非线性光学系数：$d_{eff}=d_{14}\sin2\theta$，当 $\theta=45°$时，其值达最大值；Ⅱ 型相位匹配的有效非线性光学系数：

$d_{eff}=d_{14}\sin\theta$，当 $\theta=90°$时，其值达最大值. θ 为晶体光轴与光波传播方向间的夹角，d_{14}为晶体的非线性光学系数.

(4)对黄铜矿结构型的固溶体负光性单轴晶而言，其情况与正光性单轴晶的情况正好相反.

利用连续 CO_2 激光器泵浦，当 $CdGe(As_{0.87}P_{0.13})_2$ 晶体的通光长度为 1.6mm 时，其二次谐波输出功率随晶体绕[110]轴旋转的旋转角而变化，在旋转角宽为 19.5°时，SHG 相对输出功率最强. 利用 10.6μm 波长的 CO_2 激光倍频，$CdGe(As_{1-x}P_x)_2$ 晶体的 Ⅱ 型相位匹配角随晶体中的 x 组分大小而变化；将 x 含量从零增加到 0.19 时，相应的相位匹配角从 49°增加到 67°，通过计算，90°相位匹配将出现在 $x=0.3$ 附近.

§ 6.5 超晶格与量子结构[85~88]

量子器件和光电子器件是近年来器件研制的一个前沿，它的迅速发展是由信息技术等应用需求和半导体晶体材料制备技术发展所决定的. 自 1969 年 Esahi 等提出半导体超晶格的概念以后，后来世界上不少国家都开展了大量的理论与实验研究，当今超晶格与量子结构已经成为发展光电子学和微电子学器件的关键材料. 借助于金属有机化合物气相淀沉(MOCVD)和分子束外外延(MBE)技术. 超晶格和量子结构的概念得以实现.

6.5.1 超晶格

借助 MOCVD 或 MBE 等技术将两种或两种以上不同组成或不同导电类型的超薄层半导体晶体材料交替堆砌或生长，形成多个周期性结构，如果每个超薄层的厚度小于电子运动的平均自由行程或 de Brogle 波长(nm 量级)，这种周期性变化的超薄多层结构就叫做半导超晶或称纳米(nm)超晶格.

由两种组分不同的半导体晶体材料组成的超晶格，其带宽度不同，因而出现带隙不连续性，这种不同组分构成的超晶格叫做组分超晶格. 如果半导体晶体材料相同，但掺质交替变换，n 型和 p 型交替出现，也可引起能带结构的周期性地变化，这种采用调制掺质不同导电类型的同质晶体材料构成的超晶格称为掺质超晶格. 晶体的最基本的特征是平移对称性，不论是组分超晶格或掺质超晶格，都可看作是晶体晶格的拓宽，都是一种人工设计组装的新型半导体晶体材料.

近年来，采用 MOCVD 和 MBE 等技术已生长出各种超晶格材料，诸如 ZnSe/(Zn-Mn)Se，ZnSe/MnSe，ZnSe/ZnTe 等等超晶格结构的薄膜材料，而且研究的材料范围也不断扩大. 人们对 Ⅱ-Ⅵ族宽带半导体超晶格材料的结构、性质和发光机理等已有了较深入的理解，并出现了具有潜在应用前景的新型薄膜器件，所有这

些已取得的成就，使人们可逐步地加深对超晶格中出现的一些物理效应的理解.

6.5.2 量子结构

在半导体超晶格中，如果电子运动在一维尺度上受到限制，而在其他两个方向上是自由的，这种半导体材料称为量子阱，现在量子阱激光器已有商品出售；如果电子在两个方向上均受到限制，在一维方向是自由的，这种半导体材料称为量子线；如果电子运动在半导体材料中的 3 个方向上都受到限制，称为量子点. 量子阱、量子线和量子点分别为二维、一维和零维量子结构.

新型固态电子、光电子器件的发展依赖于半导体低维量子结构材料.

红外探测器是一种把红外辐射变成为电子信号的转换器. 1998 年贝尔实验室 Levine 等首先报道了 GaAs/GaAlAs 量子阱红外探测器. 采用 MOCVD 与 MBE 技术均可生长 GaAs/AGaAs 量子阱材料. MOCVD 法则以气体为生长源，MBE 法生长材料采用固体为生长源. 这是两者的基本区别. 一般来讲，对 GaAs/AcGaAs 量子阱材料和器件多采用分子束外延法(MBE)生长，这种方法生长的材料均匀性、精细结构的控制和实时监控方面有较大的优越性. 金属有机物化学气相沉积(MOCVD)也是一种较广泛应用方法，在研制量子阱、量子线和量子点等材料和器件中，起着重要作用，而且操作简便、造价低廉，这也是研究量子阱材料和器件的基本生长方法之一. 由于 MOCVD 法存有生长速度快、低真空系统等所造成的界面粗糙和生长不均匀的缺点，今后还需优化设计生长方法等.

当前人们对半导体低维量子结构材料的研究，多集中在量子点激光器方面，理论上量子点激光器的性能确实非常好，但由于还存在一些障碍还没有得到很好的解决，故仍然没有得到应用. 生长大小均匀度好的量子点材料可能是制造激光器和其他光电子器件的关键所在.

参 考 文 献

[1] Kozyrev P T, Zhur. Tekhn,Fiziki. 1958(28):500

[2] Jcarphagnon J, et al. C. R. Acadsci. 1967(265B):400

[3] Day G W. Appl. Phys. Lett. 1971(18):347

[4] Sherman G H,et al. J. Appl. Phys. 1973(44):238

[5] Dmitriev V G, Gurzadyan G G,Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin,Heidelberg. New York:Springer-Verlag,1991

[6] Lovell L C,et al. Acta Met. 1958(6):716

[7] Weidll J, fur Z. Naturforschung. 1954(9a):967

[8] Davies T J,J. Appl. Phys. 1957(28):1217

[9] Blakemore J S, et al. J. Appl. Phys. 1960(31):2226

[10] McCarthy D E. Appl. Opt. 1968(7):1997

[11] Bhar G C. Appl. Opt. 1976(15):305

[12] Midwinter J E,Warner Br J. J. Appl. Phys. 1965(16):1135

[13] Levine B F,Bathea C G. Appl. Phys. Lett. 1972(20):292

[14] Sherman G H, et al. IEEE. J. 1973(QE-9):403

[15] Berczovsky V V,et al. Sov. J. Quantum Electron. 1972(2):180

[16] 张克从. 近代晶体学基础. 北京:科学出版社,1987

[17] 陈创天,沈荷生. 物理学报. 1982,31(8):1046～1055

[18] Kaminow I P, et al. Handbook of Lasers, by R. J. nressley, Boca Raton: CRC Press. 1971

[19] Sze S M. Phys. of Semiconductor Devices. New York: Wiley, 1981

[20] 张克从. 张乐潓主编. 晶体生长科学与技术. 北京:科学出版社,1997(第七章)

[21] Mullin J B. et al. J. Crystal Growth. 1972(13):14629

[22] Baldwin E M N, Bricl. J C, Millett E J. J. Sci. Instr. 1965(42):883

[23] 莫培根. 人工晶体. 1984,13(4):306～312

[24] Peiger M. et al. J. Crystal Growth. 1983 (65):243

[25] Parsey J M,et al.. J. Electrochem. Soc. 1981(128):939

[26] Günter P. Electro-Optic and Photorefractive Materials. Berlin,Heidelberg,New York: Springer-Verlag,1986

[27] Meynadier M H, et al. Phys. Rev. Lett. 1988(60):1338

[28] Feldmann J, Sattmann R, et al. Phys. Rev. Lett. 1989(62):1892

[29] Lyons M H. Materials for Non-Linear and Electro-Optics. Institute of Physics Conference Series Number 103,Institute of Physics,Bristol and New York ,1989

[30] Piper W W,et al. J. Appl. Phys. 1961(32):1278
[31] Woods J,et al. J. Crystal Growth. 1979(47):405
[32] Huang X M,et al. J. Crystal Growth. 1986(78):24
[33] 王吉丰、黄锡珉. 人工晶体学报. 1990,19(3):212～217
[34] 蒋民华. 晶体物理. 济南:山东科技出版社,1980
[35] Clark L, Woods J. J. Appl. Phys. 1966(17):319
[36] Hemmat N, Weinstein M,J. Electrochem. Soc. 1967(114):851
[37] Bulakh, B M. J. Crystal Growth. 1970(7):196
[38] 许煜寰. 铁电与压电材料. 北京:科学出版社,1978
[39] 邵双运、金应荣、朱世富等. 人工晶体学报. 2001,30(2). 119
[40] Robinson A. L,BubeRH. J. Appl. Phys. 1971,42(13):5280
[41] Burger A, Henderson D O,morgan SH,et al. J. Crys Growth. 1991(109):304
[42] Burger A,Roth M. J. Crys. Growth,1984(67):507
[43] 金应荣、朱世富、赵北君等. 人工晶体学报. 2002,31(3):305
[44] Somorjai G A,Lyon H B. J. Chem. Phys. 1965(43):1450～1456
[45] Davydov,A A,et al. JETP. Lett. 1972(15):513
[46] Bhar G C. Appl. Opt. 1976(15):305
[47] Bhar G C,Hanna DC,et al. Opt. Commun. 1972(6):323
[48] Andreou D. Opt. Commun. 1977(23):37
[49] Herbst R I, Byer. R L. Appl. Phys. Lett. 1978(21):189
[50] Weiss J A, Galdkerg L S. Appl. Phys. Lett. 1974(24):389
[51] Boyd G D, et al. Appl. Phys. Lett. 1971(18):446
[52] Iseler G W, Kildal. H, Menyuh N. Inst. Phys. Conf. Ser. 1977(35):73～88
[53] Bragg W L. Atomic Structure of Minerals. London;Press London,1937
[54] 吴海信、程干超、杨琳等. 人工晶体学报. 2003,32(1):13
[55] 朱兴华、赵北君、朱世富等. 人工晶体学报. 2001,30(1):63
[56] Chemla D S,et al. Opt. Commun. 1971(3):29
[57] Bhar G C,Smith R C. IEEE. J. 1974(QE-10):546
[58] Kupecek,P J,et al. IEEE. J. 1974(QE-10):540;Hanna D C,Rampal V V,Smith R C. IEEE. J. 1974(QE-10):461
[59] Badikov V V,et al. Sov. J. Quantum Electron. 1975(5):350
[60] Boyd GD,Kasper H,et al. IEEE J. Quatum Electronics. 1971(62):569
[61] Gary C Calella,David Burdag,MRs. Bulletin,1998(7):71
[62] 程干超、杨琳、吴海信等. 人工晶体学报. 1998,27(1):31
[63] Simon V. et al. Appl Optics. 1993(32):6650
[64] 朱世富、李正辉、赵北君等. 人工晶体学报. 1993,22(3):296～299

[65] Nobuyuki Yamamoto,et al. J. Crystal Growth. 1990(99):747
[66] Iseler G W. J. Crystal Growth. 1990(41):146
[67] Feigelson R S,et al. J. Crystal Growth. 1990(104):789
[68] Byer R L,Choy M M. et al. Appl. Phys. Lett. 1974(24):65
[69] Kildal H, Mikklisen J C. Opt. Commun. 1973(9):315
[70] Boyd L D, et al. IEEE. J. 1972(QE-8):900
[71] Barnes N P,et al. IEEE. J. 1979(QE-15):1074
[72] Lucy R F,Appl. Opt. 1972(11):1329
[73] Chemlo D S,et al. Opt. Commun. 1973(7):225
[74] Hulme K F,et al. Appl. Phys. Lett. 1967(10):133
[75] Hanna D S,et al. IEEE. J. 1972(QE-8):317
[76] Elsacsser T,Opt. Commun. 1983(44):293
[77] Lto N. Opt. Lett. 1983(7):63
[78] Byer R L,kildal H, et al. Appl. Phys. Lett. 1971(19):237
[79] Kildal H, Mikkelisen J C. Opt. Commun. 1974(10):306
[80] Bovd G D,et al. IEEE. J. 1972(QE-8):419
[81] Andreev Yu M, et al. Sov J. Quantum Electron. 1987(17):491
[82] 卓洪升、顾庆天、房昌水. 人工晶体学报. 1999,28(1):88
[83] Vodopyanov K L, Ganikhanov F, maffetone T P et al.. Optics Letters. 2000, 25(11):841～843
[84] Mikkelisen J C, et al. Appl. Phys. 1978,49 (1):426
[85] 余金中、王杏华. 物理. 2001,30(3):169
[86] Tan H H, Lan Fu, Tagadish C, Johnston M B, et al, Chinese Journal of Semiconductors. 2000,25(5):441～444
[87] 傅英、徐文蓝、陆卫. 物理学进展. 2001,2(3):255
[88] 蔡向华、许强、阮永丰. 人工晶体学报. 2003,32(2):112

第七章　有机非线性光学晶体

有机晶体种类繁多．有机分子具有可剪裁的性质，便于进行分子设计、合成、生长新型有机晶体．因此，有机晶体是当代研究非线性光学晶体材料一个新的广阔领域．

自 20 世纪 60 年代以来，伴随着非线性光学晶体材料的发展，由于有机晶体的非线性光学系数常常比无机晶体的要大 1～2 个数量级，且光学均匀性优良，生长设备简便，并易于采用常温溶液法生长出优质晶体等，因此人们曾企图将这种晶体用于 Nd：YAG激光倍频．但在大多数研究过的有机晶体中，由于有机晶体质软，机械强度不够，通常给那些需要抛光的光学器件带来困难，加上在氧气和水蒸气的环境条件下，化学稳定性差，要求严格的封装，而且熔点较低，基于存在着上述这些原因，有机晶体始终未能在大中功率 Nd：YAG 激光倍频等方面得到应用．有机非线性光学晶体应用技术是一个极待进一步研究和解决的关键性问题．

20 世纪 80 年代以来，低功率半导体激光器获得了突破性进展，以小型化、集成化、高速度、大容量为主要目标的光电子技术的兴起，尤其是蓝、紫色激光光源在光盘存储、激光影视、激光打印、激光通信、激光化学等以及在 21 世纪即将兴起的光子学中将有可能得到重要的应用，因此尽快研制半导体激光倍频材料，以此用来获得 400nm 波长附近的蓝、紫光光源，这无疑地对有机倍频晶体的发展是一种强大的驱动力，这也是研究有机倍频晶体的重要发展方向之一，并具有深远的战略意义．

阻碍有机倍频晶体发展的主要问题如下[1]：

（1）有机晶体的共轭结构引起的吸收带红移，层状结构（如苯环类）堆积导致大的双折射率所造成的离散角问题．通过改变晶

体的组成和有针对性地设计新型有机化合物晶体，将有助于解决这方面存在的问题．

（2）解决透光波段和非线性光学效应之间存在的矛盾问题．采用分子工程，降低电子授受基团强度和用芳香性较弱的杂环共轭体，或采用晶体工程，通过适当地扭曲晶体结构、改变氢键类型等途径，可以得到蓝移的效果，又能使非线性光学效应得到提高，如若将两者结合起来，则可能获得更好的结果．

§7.1 有机晶体的结构特点、生长方法和分类

7.1.1 有机晶体的结构特点[1]

有机晶体多属于分子晶体，结构基元为有机分子，有机分子的内部的结合力为具有饱和性与方向性的共价键，而在有机分子间的结合力为较弱的 Van der Waals 键和氢键，因此使有机晶体的熔点一般都较低，硬度较小，有的易于潮解和解离等．

有机分子的键长和键角是有机晶体结构的重要参数，根据有机分子的键长和键角，可以给出分子的空间构型．这种构型关系到晶体结构中分子的排列方式、晶胞大小、晶体的对称性及其相关性质等．

当有机分子构成晶体时，遵循晶体紧密堆积的原理，即各个有机分子力求堆积得最紧密，为了形成紧密堆积，在堆积时往往是一个分子的凸起部位尽量和另一个分子的凹下位置堆积相连在一起，因此有机晶体中分子的排布，可以看成是不规则图象的密堆积，从而促成了有机晶体的对称性较低．

根据有机晶体结构所出现的空间群分布的概率来看，在有机晶体中有五种空间群（即 $P2_1/c$，$P2_12_12_1$，$P2_1$，$P\bar{1}$和 $Pbca$ 空间群）所出现的概率最多，约占总百分比的 50%，对无对称心晶体来说，最好的空间群大概是 $P2_1$ 空间群．以上这些空间群大多含有 2_1 螺旋轴或滑移面，这样有利于曲曲折折的有机分子链的密堆积．

具有对称心的空间群是有利于紧密堆积的因素，以便具有较大的空间利用率，这是分子设计，即晶体工程中设计无对称心晶体时存在的一个矛盾问题.

非线性光学晶体必备的结构条件为无对称心，如何对无对称心晶体进行设计，这是当前晶体工程尚未解决的一个科学难题，晶体内部分子的对称性只是一种间接理解的性质. 对于无对称心的有机分子来说，当堆积成晶体时，并不一定就构成无对称心的晶体，现还不能根据分子间的相互作用来理解晶体的手征性的问题.

7.1.2 有机晶体的生长方法[2]

有机分子的种类繁多，有机非线性光学晶体的研究范围也越来越广. 生长有机晶体的典型方法仍是溶液法、熔体法和气相生长等方法，在这些方法中，以溶液法生长块状晶体使用得最为广泛，发展历史也最为悠久.

溶液法生长有机晶体，可分为缓慢降温法、恒温蒸发法和温梯法等，这些生长方法与生长无机晶体的水溶液法相比，生长设备及其生长原理均无甚大差异，一般地来讲，生长设备简便易行，晶体生长的驱动力仍来源于溶液的过饱和度，在晶体生长过程中，严格地控制溶液恒定的过饱和度，仍是生长优质大尺寸有机晶体的关键性问题. 所不同的是，大多数有机晶体不溶于水，因而所使用的溶剂多为各种不同的有机溶剂. 采用溶液法生长有机晶体，优选有机溶剂是十分重要的. 这不仅关系到所生长出来的晶体形态及其完整性，而且也关系到是能否生长出尺寸足够大的晶体等问题. 在过去较长时期中，对这方面的研究工作做得很少，自 20 世纪 60 年代以后，人们为了从有机晶体中寻找非线性光学材料才逐步地重视起来.

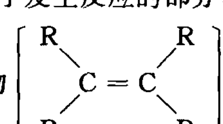
熔体法生长有机晶体，又可分为提拉法(即 Czochralski 法)和定向凝固法(即 Bridgman 和 Stockbarger 法)等方法，这些方法与相应的无机晶体的生长方法相比，其生长原理也无甚大差异，晶体

生长的驱动力来源于熔体的过冷度，所不同的是，由于有机晶体具有熔点低、遇热易分解等的性质，所以对有机晶体的生长炉体的设计、温场选择和晶体生长质量评估等要适合有机晶体的生长特点．一般来说，由于有机晶体易于热分解，严格地控制炉体的温区温度、选择合适的晶体生长速度等，对生长优质晶体均是十分重要的．在提拉法中，严格地控制熔体的过冷度，以避免晶体生长界面出现组分过冷，这对生长优质完整的有机晶体也是一个关键性问题之一．

气相生长块状有机单晶，多采用升华法，这种方法易于生长优质完整的有机晶体，但生长大尺寸晶体就比较困难的，采用板片升华技术可获得 $1cm^3$ 尺寸的晶体．

另外，由于光波导能使光波在介质薄膜内无衍射传播，实现光束的限制，从而保证了介质薄膜中高的功率密度，为光波与物质的相互作用提供了较理想的条件，或借波导结构来产生倍频效应．近几年来，人们开始对有机单晶光波导薄膜进行生长或制备．单晶光波导薄膜可用作激光倍频材料，其突出的优点是基频光与倍频光的相位匹配是厚度匹配，它克服了块状晶体材料的双折射对倍频光的影响，相互作用长度也比块状材料大大增加．还有聚合物非线性光波导器件可望在光纤通信、光信息处理、光计算机和光纤传感等领域中能够获得应用，正因为这个原因才使人们对有机光波导薄膜的研制十分重视，且发展也十分迅速．

7.1.3 有机晶体的分类[3,4]

有机化合物种类繁多，并逐年增加．最常见的有机化合物有脂肪族化合物、芳香族化合物以及各种高分子（聚合物）化合物等．有机化合物若按其所含有的官能团来进行分类时，则名目更多，官能团被认为是有机分子中易于发生反应的部分，它是化合物性质的活性基团，诸如烯烃化合物  的官能团为

$\rangle C=C \langle$，醇$(R-OH)$的官能团为$-OH$，醛$\left[R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \right]$的官能团为 $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$，酮$\left[R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \right]$的官能团为 $-C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C-$ 等等，由于这些不同的官能团的存在，又形成了各类化合物的衍生物……，从而构成了各类有机化合物体系．

近些年来，人们为了在有机化合物中寻找非线性光学材料，企图将有机非线性光学材料引向工业化的应用，为此作了大量的研究工作，所研究的晶体品种日益增多，但所研究过的有机化合物晶体数目与有机化合物总的品种数目相比，仍占少数，因此，有机非线性光学材料的研究领域仍是十分广阔．

已研究过的有机非线性光学晶体遍及有机盐类、酰胺类、苯类、烯炔类、吡啶类、酮类、嘧啶类、……、金属有机配合物类和高分子聚合物等．本章从这些晶体种类的研究现况出发，采取由简单化合物到较复杂的化合物，由研究得比较深透的到初步进行些研究的晶体的方法，并有重点地列举较典型的晶体实例，分别而又扼要地对有机非线性光学晶体进行论述．

§7.2　有机盐类非线性光学晶体

从有机分子结构的意义来看，有机盐类不算是正常的有机分子化合物，它是由桥联共价键有机分子部分和无机金属离子组成的物质．有机盐类中含有的有机部分可以是阴离子或阳离子，也可以是光学活性的；在有机阴离子中，简单的羧基酸是常遇到的，例如甲酸盐等，更复杂的阴离子，诸如邻苯二甲酸盐、光学活性的酒石酸盐等也是常遇到的；有机阳离子是比较稀有的，氨基酸、谷氨酸和精氨酸等中的碱性功能均是质子化的．

现今人们所应用的非线性光学晶体，大多数是无机盐类晶体，

只有少数为有机盐类晶体．20 世纪 70 年代起，人们对有机盐类非线性光学晶体的研究开始于最简单的甲酸盐类晶体，到 20 世纪 80 年代，人们又先后对苹果酸盐、磺酸水杨酸盐、精氨酸磷酸盐等进行了研究，并逐步引起科学家们的重视．下面仅就较典型的实例进行扼要论述．

7.2.1 一水甲酸锂晶体

一水甲酸锂($HCOOLi \cdot H_2O$)晶体(monohydrate lithium formate crystal)简称 LFM 晶体．人们对有机盐类非线性光学晶体研究最多的可以首推甲酸盐类晶体，其中包括一水甲酸锂($HCOOLi \cdot H_2O$，LFM)、一水甲酸锂钠($Li_{1-x}Na_xCHO_2 \cdot H_2O$，LSFM)、甲酸锶[$Sr(HCO_2)_2$，SFA]、二水甲酸锶[$Sr(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$，SFD]、二水甲酸锶锂[$LiSr(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$，LSFD]、甲酸钡[$Ba(HCO_2)_2$，BFA]、甲酸钇[$Y(HCO_2)_3$，YFA]．二水甲酸钇[$Y(HCO_2)_3 \cdot 2H_2O$，YFD]等一系列晶体．在这些晶体中以一水甲酸锂(LFM)晶体研究得最为透彻，早在 20 世纪 80 年代初，人们就用这种晶体制成激光倍频器件，在国际市场上作为商品出售．

20 世纪 70 年代中期，Singh 等[5]发现了 LFM 晶体具有优良的非线性光学性能，随后便引起了人们对甲酸盐类晶体的普遍重视．

LFM 晶体在激光技术方面使用的优点是，透光波段深入到紫外光区，损伤阈值较高，对 1.064μm 的基频光转换到 0.532μm 的倍频光时，同几种常用的水溶性晶体相比，在各自最佳化的相位匹配条件下，同样尺寸大小的晶体，相同的输入功率前提下，所测出的倍频光的输出功率大小的顺序之比为

$I_{24}^{2\omega}(LFM) : I_{31}^{2\omega}(LiIO_3) : I_{36}^{2\omega}(HIO_3) : I_{36}^{2\omega}(KDP) = 20 : 10 : 4 : 1$. 从以上顺序之比可看出，LFM 晶体的倍频光输出功率为 KDP 晶体的 20 倍．

1976 年，Hansch 等[6]运用 LFM 晶体的透光波段深入到紫外光区的优点，对波长为 4800Å 的染料激光进行倍频，测量了氢原子、重氢原子的基态位移，并完成了这一很著名的实验．1979 年，

Saiken 等[7]采用 LFM 晶体成功地设计出一套自动相位匹配倍频系统，获得了 240nm 到 350nm 波长范围内的连续可调的紫外激光．随后，Wyatt 等[8]应用 LFM 晶体，发展了单次发射脉冲宽度测量技术，把测量的频率区间推广到最高的阶段，测量范围可从 1ps 延伸到 80ps．从上述这些事实来看，LFM 晶体在发展激光技术的历史上曾起到了重要的作用．

1. LFM 晶体生长[9~11]　LFM 晶体一般采用水溶液缓慢降温法来生长．利用高纯的甲酸(HCOOH)、氢氧化锂(LiOH)或碳酸锂(Li_2CO_3)和高纯水，通过下列反应合成晶体原料：

$$HCOOH + LiOH \longrightarrow HCOOLi + H_2O,$$

或

$$2HCOOH + Li_2CO_3 \longrightarrow 2HCOOLi + H_2O + CO_2\uparrow.$$

LFM 溶液的 pH 值为 6.0～7.0．籽晶选择：$+z$ 向切割优质晶锥．LFM 晶体生长的温度区间为 50～30℃，晶体透明生长期间，要把溶液的过饱和度严格控制在 1%以下．LFM 晶体外形如图 7.1 所示．

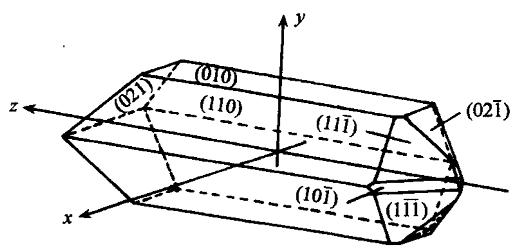


图 7.1　LFM 晶体的外形．

为了从理论上阐明此种晶体的生长机理，于锡玲等[12,13]从流体动力学边界层理论出发，用激光全息相衬干涉显微术，研究了 LFM 晶体的(010)面、(021)面的生长动力学．并对 LFM 晶体(110)柱面生长，进行了实时观察和研究．在 pH＝6.5 附近，在温区为 303.15～318.15K 间可获得完美的 LFM 单晶．该晶体的

(110)面的生长，在不同的体过饱和度下，其边界层厚度不同；在相同的体过饱和度下，同一晶面的不同位置边界层厚度也有差异．在低过饱和度下，晶-液界面的溶质边界层厚度随过饱和度的增加而增加，边界层内，折射率梯度和浓度分布为指数形式．

2. LFM 晶体的主要性能参数[14~18]

对称性：点群：$C_{2v}-mm2$；空间群：$C_{2v}^{9}-Pbn2_1$.

晶胞参数：$a=6.483$ Å，$b=9.973$ Å，$c=4.847$ Å，$z=4$.

密度：1.487g/cm^3； 熔点：97℃.

光性：负光性双轴晶，$2V_z=123.9°$ ($\lambda=0.532\mu m$).

透光波段：0.25～1.2μm.

主折射率：$n_x=1.3593$，$n_y=1.4673$，$n_z=1.5035$

($\lambda=1.064\mu m$).

折射率色散关系($\lambda/\mu m$)

$$n_x^2 = 1.4376 + \frac{0.4045\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01692601} - 0.0005\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 1.6586 + \frac{0.5006\lambda^2}{\lambda^2 - 0.023409} - 0.0127\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 1.6714 + \frac{0.5928\lambda^2}{\lambda^2 - 0.02534464} - 0.0153\lambda^2.$$

相位匹配角

当 1.064μm→0.532μm 时，有

Ⅰ型：$\theta=66.0°$，$\varphi=7.3°$，

Ⅱ型：$\theta=82.0°$，$\varphi=0°$.

当 0.532μm→0.266μm 时，有

Ⅰ型：$\theta=66.8°$，$\varphi=27.4°$，

Ⅱ型：$\theta=90°$，$\varphi=45.4°$.

当 1.064μm+0.532μm $\xrightarrow{\text{和频}}$ 0.355μm 时，有

Ⅰ型：$\theta=66.6°$，$\varphi=14.0°$，

Ⅱ(A)型：$\theta=90°$，$\varphi=14.6°$，

Ⅱ(B)型：$\theta=90^\circ,\varphi=36.8^\circ$.

非线性光学系数

$$d_{31}=+0.3d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2)=+1.0\times10^{-13}\text{m/V},$$

$$d_{32}=-3.5d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2)=-1.16\times10^{-12}\text{m/V},$$

$$d_{33}=+5.1d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2)=+1.68\times10^{-12}\text{m/V}.$$

有效非线性光学系数

xy 平面：$d_{eeo}=d_{oee}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi$,

yz 平面：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{31}\sin\theta$,

xz 平面：$\theta<V_z,d_{ooe}=d_{32}\sin\theta$,

xz 平面：$\theta>V_z,d_{oeo}=d_{eoo}=d_{32}\sin\theta$.

激光损伤阈值：10^3W/cm^2 （cw 辐射；$\lambda=0.488\mu\text{m}$）.

激光转称效率(η)如下：

Ⅰ类倍频：当 LFM 晶体的通光长度为 18mm 时，采用 STY1000 调 Q 的 Nd：YAG 激光器进行测量，脉宽为 20ns，测得的 $\eta=28\%$.

Ⅱ类倍频：当 LFM 晶体的通光长度为 12mm 时，可采用 SJ-2 锁模 Nd：YAG 激光器，脉宽为 20ps，TEM 模，功率密度大于 1.54MW/cm^2 时，所测得的 $\eta=31\%$.

LFM 晶体在湿度较大的空气中易潮解，在 81℃时便脱掉结晶水，在新鲜的硅胶干燥器中储存，晶体表面也易于脱水而变为白色，晶体易溶于水，微溶于醇、醚和丙酮等有机溶剂．由于 LFM 晶体易于潮解，因此，在应用中受到很大限制．

甲酸盐系列晶体的性能比较列入表 7.1 中．

3. **LFM 晶体的主要用途** LFM 晶体主要用于激光变频方面，用于制造倍频、和频和光参量振荡等器件．对 $1.06\mu\text{m}$ 激光可实现三倍频和四倍频等特性．LFM 晶体还具有压电、铁电等性质．在国际上，用 LFM 晶体做成的倍频器件早在 20 世纪 80 年代初已作为商品出售．

表 7.1 甲酸盐系列晶体的性能比较[19]

晶体	物理特性	晶体生长方法	透光波段 /μm	SHG 效率	损伤阈值
LFM	硬度比 KDP 稍软很少解理	水溶液降温法	0.2～1.2	KDP 的 20 倍	500～600J/cm^2
SFD	比 KDP 和 LFM 硬在空气中稳定	水溶液降温法	0.25～1.4	对 0.532→0.266μm 不能实现相位匹配	
YFA		甲酸水溶液蒸发法		LFM 的 20 倍	
YFD		甲酸水溶液降温法	0.25～1.0		
BFA	有风化现象，硬度大，不解理	水溶液蒸发法	0.22～0.9	KDP 的 5～6 倍	>200MW/cm^2
LSFD	硬度大，不吸潮	水溶液降温法	0.23～0.9	SFD 的 1.5 倍	>200MW/cm^2
LSFM	比 LFM 稍硬不解理	水溶液降温法	0.24～1.9	同 LFM	

7.2.2 苹果酸钾晶体

苹果酸钾（COOK-CHOH-CH_2COOK · 1.5H_2O）晶体（potassium malate crystal）简称 KM 晶体．1982 年，Schuler 等[20]首次发现 KM 晶体具有非线性光学性能．这种晶体可采用水溶液法来生长．

KM 晶体的主要性质如下[14]：

对称性：点群：C_s-m.

光性：正光性双轴晶：$2V_z=131.1°$.

透光波段：0.24～1.3μm.

折射率色散关系[λ:(μm)]

$$n_x = 1.542 + \frac{0.8299\lambda^2}{\lambda^2 - 0.02013561},$$

$$n_y = 1.470 + \frac{0.7473\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01803649},$$

$$n_z = 1.339 + \frac{0.8519\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01428025}.$$

折射率典型值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.532	1.5606	1.5060	1.4954
1.064	1.5450	1.4931	1.4838

有效非线性光学系数[14]（x,y,z 轴$\xrightarrow{\text{对应}}a,b,c$）

xy 平面：$d_{eeo}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi$,

$d_{eoo}=d_{oeo}=d_{31}\sin\varphi$,

yz 平面：$d_{ooe}=d_{31}\sin\theta$,

$d_{oee}=d_{eoe}=d_{13}\sin^2\theta+d_{12}\cos^2\theta$,

xz 平面：$(\theta<V_z)$：$d_{eoo}=d_{oeo}=d_{12}\cos\theta-d_{32}\sin\theta$,

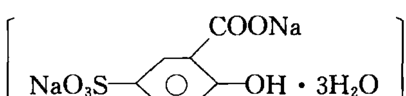
xz 平面：$(\theta>V_z)$：$d_{ooe}=d_{12}\cos\theta-d_{32}\sin\theta$.

非线性光学系数

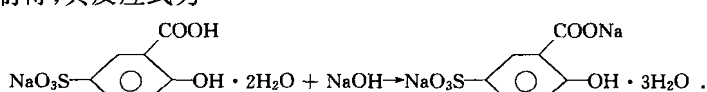
$|d_{31}|=1.4d_{36}(KDP)=6.1\times10^{-13}m/V$,

$|d_{32}|=5.3d_{36}(KDP)=2.3\times10^{-12}m/V$.

7.2.3 磺酸水杨酸二钠晶体

磺酸水杨酸二钠  晶体(disodium sulfosalicylate trihydrate crystal)简称 DSS 晶体[21~25]. 它是一种多功能晶体材料，既是非线性光学晶体，又是热释电晶体材料．DSS 晶体属斜方晶系，点群为 C_{2v}-$mm2$，空间群为：C_{2v}^5-$Pca2_1$，晶胞参数：$a=23.058$ Å，$b=9.330$ Å，$c=5.473$ Å；每个晶胞中有 4 个 DSS 分子．

DSS 晶体可采用缓慢降温法从水溶液中生长．生长晶体的原料是用磺基水杨酸（或磺基水杨酸钠）与氢氧化钠(NaOH)中和而制得，其反应式为



完整．透明的 DSS 大晶体的主要生长条件如下：

(1) 生长溶液的起始饱和温度为 40～50℃.

(2) 生长溶液的 pH 值在 7～8 范围内．

(3) 晶体 z 轴方向的生长速度为 1.0～1.5mm/d.

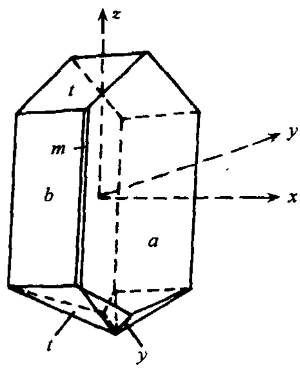


图 7.2 DSS 晶体的理想外形．

(4) 籽晶以(001)切片限制半锥，成锥向下生长．

在 3 个晶轴方向上晶体生长速度的关系为 $V_z > V_x > V_y$，随着溶液 pH 值的提高和溶液过饱和度的增加，[100] 和 [010]方向上的生长速度变大，z 轴方向两端的生长速度基本相近．z 轴是极性轴，具有很强的方向性．

DSS 晶体的理想外形如图 7.2 所示．

DSS 晶体主要性质如下：

脱水温度：80℃以上.

分解温度：310℃.

透光波段：0.3～1.06μm(透过率为 85%).

非线性光学系数：$d_{32}=1.25d_{36}$(KDP).

光损伤阈值：～400MW/cm^2.

介电常量小于 TGS 晶体的介电常量．

DSS 晶体在 1.5μm 以上的红外区有强烈的吸收，所以把它作为红外探测器材料具有应用前景．

7.2.4 L-精氨酸磷酸盐晶体

L 精氨酸磷酸盐[$(H_2N)_2^+CNH(CH_2)_3CH(NH_3)^+COO^- \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$]晶体(L-Arginine phosphate crystal)，简称 LAP 晶体，它是一种由天然碱性氨基酸(即 L 精氨酸分子)和无机酸(即

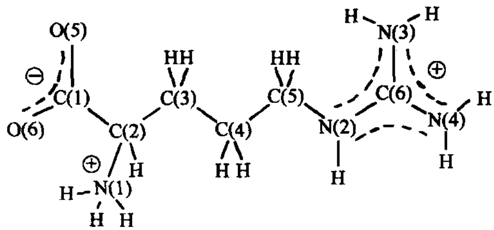


图 7.3 LAP 晶体中 L 精氨酸分子的构形.

磷酸分子)组成的有机盐晶体,晶体中两种分子间的摩尔比为 1∶1. L 精氨酸(L-Arginine)分子可看成一个线度较大的链状结构,如图 7.3 所示. 分子两端的羧基(—COOH)和胍基($NHCNH_2NH$—)形成约为 24×10^{-8}esu 的偶极矩. 晶体中的磷酸根基团($H_2PO_4^-$)是一个畸变的四面体结构,如图 7.4 所示. 磷原子(P)并不处于 sp^3 杂化轨道所形成的正四面体的中心,在 4 个 P—O 键中,有两个键较长,而另外两个键则较短. L 精氨酸分子的偶极矩与磷酸根基团的偶极矩的排列方向,对增大晶体的宏观非线性光学效应有利,因为分子晶体的非线性极化率可以认为是由分子的非线性极化率叠加贡献之和,即晶体的宏观非线性光学效应可以认为是微观分子的非线性光学效应的几何叠加的结果. 实际上,LAP 晶体所以具有较强的非线性光学效应是由 L 精氨酸分子与磷酸根基团的非线性光学效应共同叠加之和,但畸变的磷氧四面体的贡献较小,而 L 精氨酸分子对晶体的非线性光学效应的贡献较大.

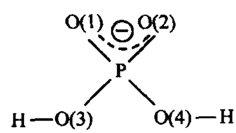


图 7.4 L 精氨酸晶体中 PO_4 基团的构形图.

1. LAP 晶体生长[26] L 精氨酸可由蛋白质水解而得. LAP 晶体的生长溶液是由 L 精氨酸∶H_3PO_4(高纯的)=1∶1(摩尔比)生成. 将计量的 L 精氨酸溶解在无菌水中,在充分地搅拌情况下,缓慢地滴加 H_3PO_4 溶液,由于 LAP 在水中的溶解度比 L 精氨酸在水中的溶解度要小,因而便可直接得到 LAP 的饱和溶液,室

温下,LAP 的饱和溶液的 pH 值为 4.3 左右,显酸性.

LAP 晶体可采用溶液降温法或溶液蒸发法来生长,并可得到优质大尺寸的晶体.LAP 晶体外形如图 7.5 所示.

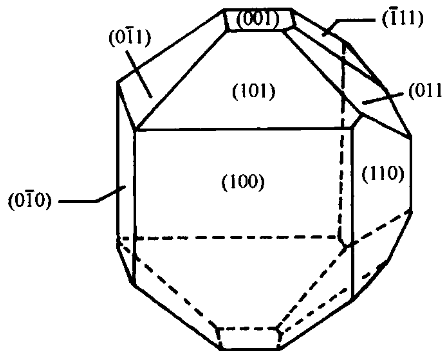


图 7.5 LAP 晶体的外形.

2. LAP 晶体的主要性质[14,27,28]

对称性:点群:C_2-2.

空间群:C_2^2-$P2_1$.

晶胞参数:$a=10.83\pm0.02$Å,$b=7.91\pm0.01$Å

$c=7.32\pm0.02$Å,$\beta=98.0\pm0.1°$,

$Z=2$,

$V=621.9(\times0.1\text{nm})^3$.

比热:(J/mol·K),159.

热膨胀系数:$(10^{-5}/\text{K})$,α_{11} -1.75,α_{22} 9.25,α_{33} 0.96.

晶体密度:1.53g/cm^3.

脱水温度:~121℃.

熔化温度:~114℃.

Mohs 硬度:2.7.

解理面:{100}.

光性：负光性双轴晶，$2V_z=141°$.

透光波段：0.24～1.9μm.

折射率色散关系（$\lambda/\mu m$）

$$n_x^2 = 2.2439 + \frac{0.0117}{\lambda^2 - 0.0179} - 0.0111\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.4400 + \frac{0.0158}{\lambda^2 - 0.0191} - 0.0212\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.4590 + \frac{0.0177}{\lambda^2 - 0.0226} - 0.0162\lambda^2.$$

折射率典型值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.355	1.5332	1.6078	1.6211
0.532	1.5116	1.5792	1.5882
1.064	1.4973	1.5589	1.5674

晶体物理学 y 轴平行于晶体学 b 轴，并垂直于 a 轴与 c 轴，c 轴与 a 轴间的夹角 $\beta=98°$，c 轴与 z 轴间的夹角 $\alpha=35°$.

相位匹配方向上的非线性光学系数

xy 平面：$d_{ooe}=d_{23}\cos\varphi$,

$d_{oee}=d_{eoe}=d_{36}\sin2\varphi$,

yz 平面：$d_{eeo}=d_{36}\sin2\theta$,

$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{21}\cos\theta$,

xz 平面（$\theta<V_z$）：$d_{oee}=d_{eoe}=d_{21}\cos^2\theta+d_{23}\sin^2\theta-d_{36}\sin2\theta$,

xz 平面（$\theta>V_z$）：$d_{eeo}=d_{21}\cos^2\theta+d_{23}\sin^2\theta-d_{36}\sin2\theta$.

相位匹配角度

当 1.064μm→0.532μm 时，有

Ⅰ类：$\theta=53°, 54.5°, 24°$,

$\varphi=2°, 9.5°, 90°$,

Ⅱ类：$\theta=32°, 67°, 90°$,

$\varphi=0°, 56.5°, 60°$.

当 0.532μm→0.266μm 时，有

Ⅱ类：$\theta=29°,62°,90°,118°$,

$\varphi=0°,49°,51°,132°$.

非线性光学系数

$$d_{21}=2.14d_{36}(\mathrm{KDP})=9.31\times10^{-13}\mathrm{m/V},$$

$$d_{22}=0.95d_{36}(\mathrm{KDP})=4.13\times10^{-13}\mathrm{m/V},$$

$$d_{23}=1.03d_{36}(\mathrm{KDP})=4.48\times10^{-13}\mathrm{m/V},$$

$$d_{36}=-1.50d_{36}(\mathrm{KDP})=-6.53\times10^{-13}\mathrm{m/V}.$$

激光损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/10^9W\cdot cm^{-2}$
0.526	0.6	60
1.053	1	63
1.064	1	9.8～13.4

激光转称效率，$\eta>38.9\%$　(0.532μm→0.266μm 时).

线性吸收系数列于下表：

$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.532	<0.001
1.064	0.1～0.18

3. LAP 晶体的主要用途　LAP 晶体是一种性能优良的有机非线性光学晶体，也是当前较优良的紫外频率变换材料，对 1.064μm 的激光，可实现倍频、三倍频和四倍频，并可制成多频率转换器，具有良好的应用前景，还有人认为它是用于激光核聚变的最佳材料之一．LAP，DLAP 晶体的激光损伤阈值在目前应用于强激光倍频晶体中，算是较高的，因而令人瞩目．

7.2.5　氘化 LAP 晶体

氘化 LAP 晶体(deuterated L-arginine phosphate crystal)简

称 DLAP 晶体[27,28]，其分子式可写为$^{+}(DHN)_2CNH(CH_2)_3CH(NHD_2^+)COO^- \cdot D_2PO_4^- \cdot D_2O$.

DLAP 晶体的生长方法与 LAP 晶体的相同，只不过是溶剂水(H_2O)改换为重水(D_2O)而已．LAP 晶体中可氘化的活泼氢集中在胍基、羧基、磷酸根($H_2PO_4^-$)和 H_2O 分子，在 LAP 分子中共有 19 个 H 原子，其中 H_3PO_4 分子中的 3 个 H 均为活泼 H，$-COOH$ 中的一个 H 为活泼 H，胍基($NHCNH_2NH^-$)上的两个 H 也为活泼 H，结晶水(H_2O)上有两个活泼 H，共 8 个活泼 H. 设 Z 为 8 个活泼 H 的氘化度，并可用 $Z=\frac{19y}{8}$来表示，式中 y 为 DLAP 晶体中含氘的摩尔百分数(%). 氘化晶体的氘化度对晶体的性能(尤其是对某些光波波长的吸收)有较为明显的影响．相对于 LAP 晶体而言，氘化后的 LAP(DLAP)晶体对波长为 1.064μm 光波的吸收有一定程度的改善．DLAP 晶体氘化度的测定可采用中子衍射法，因为中子衍射法可确定 DLAP 晶体结构中氘的确切位置．

DLAP 晶体的主要性质如下：

对称性：与 LAP 晶体的相同.

光性：与 LAP 晶体的相同.

比热(J/mol · K)：159.

热膨胀系数(10^{-5}/K)：$\alpha_{11}=5.74$，$\alpha_{22}=0.87$，$\alpha_{33}=1.83$.

透光波段：与 LAP 晶体的相同.

折射率色散关系(λ/μm)

$$n_x^2 = 2.2352 + \frac{0.0118}{\lambda^2 - 0.0146} - 0.00683\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.4313 + \frac{0.0151}{\lambda^2 - 0.0214} - 0.0143\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.4484 + \frac{0.0172}{\lambda^2 - 0.0229} - 0.0115\lambda^2.$$

折射率典型值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.355	1.5298	1.6043	1.6167
0.532	1.5090	1.5764	1.5847
1.064	1.4960	1.5584	1.5655

在 0.4～1.0μm 波段区间，晶体的折射率随温度 T 的变化

$$\frac{\partial n_x}{\partial T} = -4.2 \times 10^{-5}(K)^{-1},$$

$$\frac{\partial n_y}{\partial T} = -2.4 \times 10^{-5}(K)^{-1},$$

$$\frac{\partial n_z}{\partial T} = -7.2 \times 10^{-5}(K)^{-1}.$$

非线性光学系数和有效非线性光学系数的计算，以及坐标轴的确定等与 LAP 晶体的相似.

激光损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(\times 10^9 W \cdot cm^{-2})$
0.526	0.6	67
1.053	1	87
1.064	1	9.2～13.0

线性吸收系数列于下表：

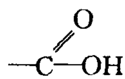
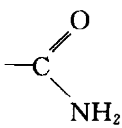
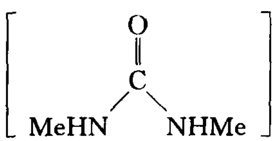
$\lambda/\mu m$	α/cm^{-1}
0.266	0.07～0.12
0.355	0.02～0.05
0.532	<0.001
1.064	0.01

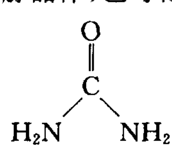
DLAP 晶体在强激光倍频实验中取得较高的转换效率. 当将功率为 871MW/cm² 的激光($\lambda = 1064nm$，$n = 884ps$)聚集到 DLAP 晶体样品上，得到了 58.2%(Ⅰ类倍频)的转换效率.

DLAP 晶体比 LAP 晶体具有更高的光损伤阈值，这是因为 DLAP 晶体的热膨胀系数的全部分量均为正值；而 LAP 晶体中有

一个热膨胀系数分量为负值，它在激光照射时吸收能量更容易造成晶格破坏，而使损伤阈值降低，因此，DLAP 晶体在强激光领域中的应用更为优越[29].

§7.3 酰胺类晶体——尿素晶体

酰胺类晶体——尿素[$CO(NH_2)_2$]晶体(urea crystal). 酰胺是羧酸的衍生物，羧基  是羧酸的特征官能团．当羧酸中的羧基的羟基(—OH)被氨基(—NH_2)取代后，则产生酰胺(). 脲类化合物属于酰胺的一种，其中包括尿素[$CO(NH_2)_2$]，(urea)马尿酸($C_6H_5CONHCH_2CO_2H$)、5-硝基吡啶尿(5-Nu)和二甲基尿  等晶体．在这些晶体中，以尿素晶体的非线性光学性能最为优越，可作为此类型晶体的代表[30,31].

尿素晶体又称脲晶体，也可称为碳酰二胺(carbamide)晶体．脲的化学结构式为  ．尿素晶体属于正方晶系，点群为 D_{2d}-$\bar{4}2m$，空间群为 D_{2d}^5-$P\bar{4}2m$，晶体的理想外形如图 7.6 所示．尿素晶体结构模型如图 7.7 所示．

尿素晶体与 KDP 型晶体相比而言，尿素晶体的主要优点是，它具有较大的双折射率和小的折射率温度系数，它的透光波段深入到紫外光区，因此，它能在室温下实现紫外倍频的稳定输出，国内外对这种晶体已进行了大量研究．

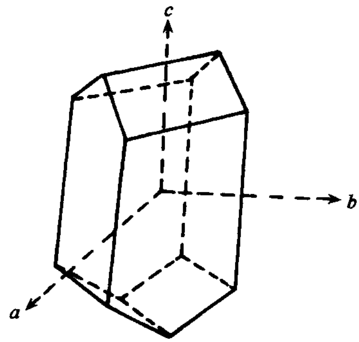


图 7.6　尿素晶体的理想外形.

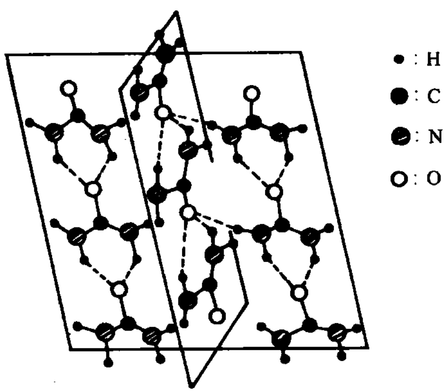


图 7.7　尿素晶体的结构模型.

=O:1.26Å;C—N:1.34Å;

N—C—N 夹角:118°;氢键:N—N…O=3.06Å.

1977 年,Banerle[32]首先研究了尿素晶体的二次谐波的发生.1979 年,Halbout[33]等研究了尿素晶体的倍频和混频效应,并将波长可调谐到 229nm,室温下 2mm 厚的尿素晶体对 224nm 波长的连续输出功率为 1mW.1979 年,Morrell 等[34]研究了尿素晶体在电光性质,测得了两个独立的电光系数 γ_{63},$\gamma_{41}=\gamma_{52}$.1980 年,Kato[35,36]研究了尿素晶体在室温下可实现峰值功率为 4.5mW 的五倍频,波长为 212.8nm 的输出,随后,他又强调了尿素晶体在三

次、四次、五次谐波发生的重要作用．1984年后美国康奈尔大学连续报道了尿素晶体在光参量振荡(OPO)的应用研究[37,38]实现了尿素晶体的OPO从498～1230nm的连续调谐,OPO的转换效应达到23%左右．1985年中国科学院物质结构研究所已生长出优质大尺寸(44mm×36mm×68mm)尿素单晶,晶体性能达到国际商品化的水平,以后又生长出更大的尿素单晶．

1. *尿素晶体生长*[33,39] 尿素晶体是一种极性有机晶体,一般采用溶液降温法来生长,晶体(溶质)对溶剂性质特别敏感,如何优选溶剂,这是生长优质大尺寸尿素晶体的一个关键性问题,也是研究不同溶剂对晶体生长影响的一个较典型的实例．尿素在水中的溶解度很大,如在40℃时,100g水可溶解165.3g尿素,因此,若从水溶液中生长尿素晶体,降温量很难控制,一般地只能生长出针状晶体,这种晶体无法应用．尿素在乙醇溶液中的溶解度较小,如40℃时,100g乙醇仅能溶解9.3g左右,如采用这种溶剂来生长晶体时,则生长周期过长,因此工作效率太低．尿素在甲醇中的溶解度适中,40℃时,100g甲醇可溶解尿素35g,因此选择甲醇为尿素的溶剂,只要采用严格的生长工艺措施,便可以生长出优质大尺寸的尿素晶体．

生长尿素晶体也可选用合适的混合溶剂,诸如甲酰胺-乙酸乙酯、甲醇-甲酰胺、甲醇-异丙醇、甲醇-异丙醇-甲酰胺等体系的混合溶剂．尿素晶体以甲醇加甘油($CH_2OHCHOHCH_2OH$)为溶剂,用籽晶夹片法(即限制z向生长)可生长出优质大尺寸尿素晶体,这样便可克服了尿素晶体在{111}面易出现间距不等的层状包藏等宏观缺陷的弊端．籽晶夹片法生长晶体的做法是,沿尿素晶体的[110]方向解理出长条状晶棒作籽晶,经精细加工处理后,置于特制的夹片晶架上进行固定,用吊晶法准确地测定尿素溶液的饱和点温度,然后过热溶液,待温度降至比饱和点温度略高并平衡后,将夹片籽晶放入溶液,待籽晶微溶后,要较快地恢复,而后转入透明生长,严格地控制溶液的过饱和度,并使温度波动为最小．为了能够生长出高光学质量大尺寸晶体,在晶体生长过程中,要严格地

控制溶液的过饱和度，这不仅要采用连续降温的方法，同时还要根据晶体生长表面积的逐渐扩大、生长温度区间的不同，及时调整其降温量．尿素晶体属于难生长的晶体，它对降温量是十分敏感的．

2．尿素晶体的主要性质[33,35,40~43]

熔点：132.7℃．

物化性质：易潮解、易溶于水．

解理面：{110}．

显微硬度：7.2～7.8．

光性：正光性单轴晶，$n_e>n_o$．

透光波段：0.2～1.8μm．

折射率的色散关系（λ/μm）

$$n_o^2 = 2.1823 + \frac{0.0125}{\lambda^2 - 0.03},$$

$$n_e^2 = 2.51527 + \frac{0.0240}{\lambda^2 - 0.03} + \frac{0.0202(\lambda - 1.52)}{(\lambda - 1.52)^2 + 0.08771}.$$

折射率的典型值列于下表：

λ/μm	n_o	n_e
0.213	1.7308	2.0155
0.226	1.5777	1.7575
0.355	1.5207	1.6580
0.532	1.4939	1.6098
1.064	1.4811	1.5830

有效非线性光学系数

$d_{eeo}=d_{36}\sin2\theta\cos2\varphi$,

$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{36}\sin\theta\sin2\varphi$.

非线性光学系数

$d_{36}=3d_{36}(\mathrm{KDP})=1.3\times10^{-12}\mathrm{m/V}$　（$\lambda=1.064\mu\mathrm{m}$），

$d_{14}=2.1d_{36}(\mathrm{KDP})$.

倍频转换效率（η）

$$\eta = \frac{\bar{p}_d}{\bar{p}_g} \times 100\%,$$

$\bar{p}_d$ 为倍频光输出功率(0.283W),$\bar{p}_g$ 为基频光输入功率(1.83W).当 0.532μm→0.266μm 时,则 $\eta=19.1\%$.

电光系数

$$\gamma_{41}^{\sigma} = 1.9 \times 10^{-12}\text{m/V},$$
$$\gamma_{63}^{\sigma} = 0.8 \times 10^{-12}\text{m/V}.$$

激光损伤阈值列于下表:

λ/μm	τ_p/ns	$I/(10^9\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$
0.266	10	0.5
0.355	10	1.4
0.532	10	3
1.064	10	5

线性吸收系数列于下表:

λ/μm	α/cm^{-1}
0.2128	0.1
0.266	0.04
1.064	0.02

3. *尿素晶体的主要用途* 尿素晶体能在室温下实现紫外倍频的稳定输出,在 20 世纪 80 年代中期,曾一度广泛用于三次、四次和五次谐波发生,并连续报道了尿素晶体的光参量振荡的应用,从而使这一种晶体在国际范围内倍受重视.后来,由于 BBO,LBO 紫外倍频晶体相继走入国际市场,加之尿素晶体易于潮解,器件难以加工等弊端,从而便大大削了它的应用.

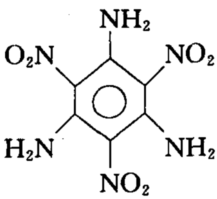
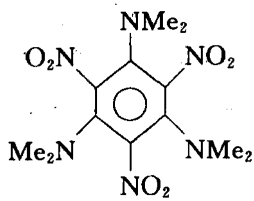
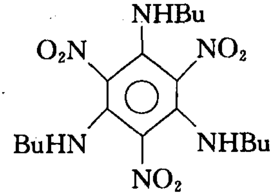
§7.4 苯基衍生物晶体

1970 年 Davydov 等[44]采用粉末倍频效应法,考察了几十种有机化合物的倍频效应后,提出了电荷转移理论,以后又被 Chemla[45],Ouder[46]和 Zyss 等[47]进一步加以发展,认为每一个有机分

子是产生非线性光学系数的基元，若有机分子在电子跃迁时伴随着偶极矩的改变而有很大的改变，则这种分子对非线性光学系数的贡献最大，这种电荷转移理论主要用于具有共轭体系苯基衍生物晶体．具有平面环状结构的苯基衍生物对产生大的倍频效应非常有利，特别是当苯环被电子施一受体基团取代后，由于电荷转移，使得这类基团产生很大的倍频效应．正是在这一电荷转移的理论基础上，通过不同方法与途径，发现并生长出一批重要的苯基衍生物倍频晶体与线性电光晶体．

对于苯基衍生物晶体(benzene derivative crystal)[48,49]来说，在苯环上引入不同的取代基，随着取代基的电子性质、取代苯环上的位置(邻位、间位、对位)和取代基的数目多少的不同，所生成的苯基衍生物的二阶极化率的大小是有明显差别的，寻求这些规律，对设计和合成最佳化的非线性光学晶体具有一定的理论指导意义．

苯环上的取代基可以是施主基团：NMe_2，$NHNH_2$，NH_2，OH，OCH_3，OMe，…；也可以是受主基团：NO_2，CHO，COOH，$COCH_3$，CF_3 等．取代基的电子性质对苯衍生物的二阶极化率的影响，主要是由两个因素决定的：(1) 能与苯环共轭的取代基，如：$-NH_2$，$-NO_2$ 对其二阶极化率的贡献大，而只与苯环以 σ 键相联的取代基对二阶极化率的贡献小；(2) 取代基对其二阶极化率的贡献与基团供(受)电子能力的大小相一致，$-NMe_2$ 是强供电子基团，$-NO_2$是强的电子受体．在苯环上不同取代位置对苯基衍生物的二阶极化率的贡献也是不同的，施主和受主(如 $-NH_2$ 和 $-NO_2$)二取代苯分子中对位取代对二阶极化率的贡献最大，邻位次之，间位最小．在苯环上随着取代基数目的增多，苯衍生物分子的二阶极化率增大，但三取代苯比二取代苯增加的幅度，与二取代苯比单取代苯增加的幅度相比，明显的减小，这说明随着取代基数目的增多，取代基对分子的非线性光学性质的增强效应有明显地减缓的趋势．全取代苯衍生物的分子结构式为

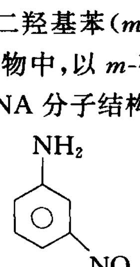
(1)　　(2)　　(3)

对于苯衍生物(1),(2),(3)来说,由于取代基间的相互作用,如氢键的产生及取代基间的空间位置等因素,有可能破坏了苯的平面共轭结构,用粉末倍频技术测量时,也只有分子(1)具有明显的倍频效应. 这种取代基数目达到饱和时,苯基衍生物分子的微观倍频效应明显地减小,甚至消失,这种现象称为取代基饱和效应.

现将二取代苯和三取代苯衍生物分子生成的重要的非线性光学晶体,列举较典型的实例分别加以阐述.

7.4.1 *m*-硝基苯胺晶体

m-硝基苯胺(*m*-nitroaniline)晶体,简称 *m*-NA 晶体. 间二取代苯衍生物与相应的邻位和对位的衍生物相比,易于形成无对称心空间群的晶体,因此,人们在初期从二取代苯衍生物分子化合物中寻找有机非线性光学晶体时,多集中在间二取代苯这一组化合物中,其中包括间位氨基苯酚(*m*-aminophenol)、间位二硝基苯(*m*-dinitrobenzene)、间位二羟基苯(*m*-dihydroxybenzene)和间位硝基苯胺等. 在这些化合物中,以 *m*-硝基苯胺(*m*-NA)晶体的非线性光学性能为最优. *m*-NA 分子结构式为



m-NA 是人们发现最早的一种有机非线性光学晶体,也是人们最早研究的一个 π 电子共轭体系的电光分子晶体. 1971 年,

Sauthgate 和 Hall 等[50]发现 m-NA 晶体具有优异的非线性光学性能. 1972 年,Stevenson 和 Shapski 等[51]测定了这种晶体的结构,点群为 C_{2v}-$mm2$,空间群为 C_{2v}^5-$Pbc2_1$,它具有 5 个独立的电光系数,即 γ_{33},γ_{13},γ_{23},γ_{42}和 γ_{51}. 同年,Kalymnios[52]和 Ayers 等[53]和 1993 年 Stevenson[54]分别测量了 m-NA 晶体的线性电光系数,同时,Stevenson 测量了 m-NA 晶体的线性电光极化率基本上等于其二次谐波极化率,从而可以确认 m-NA 晶体的线性电光效应起因于电子.

m-NA 晶体可采用气相生长法或熔体生长法来生长. 生长同样尺寸的晶体,用气相生长所得的晶体,其质量优于熔体生长的.

m-NA 晶体的主要性质如下[55~58]:

光性:负光性双轴晶,$2V_z=104°$ (λ=532nm).

对称性:点群为 C_{2v}-$mm2$;空间群为 C_{2v}^5-$Pbc2_1$.

折射率色散关系(λ/μm)公式

$$n_x^2 = 2.469 + \frac{0.1864\lambda^2}{\lambda^2 - 0.16} - 0.0199\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.6658 + \frac{0.1626\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1719} - 0.0212\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.8102 + \frac{0.1524\lambda^2}{\lambda^2 - 0.175} - 0.0294\lambda^2.$$

折射率典型值列于下表:

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.5123	0.718	1.750	1.810
0.530	1.705	1.738	1.798
0.6273	1.670	1.709	1.758
1.06	1.631	1.678	1.719
1.54	1.616	1.667	1.700

透光波段:0.33~1.50μm.

晶体物理轴 x,y,z 相应于晶体学轴 c,b,a.

有效非线性光学系数

xy 平面:$d_{ooe}=d_{31}\sin\varphi$,

yz 平面：$d_{eeo}=d_{31}\sin^2\theta+d_{32}\cos^2\theta$，

xz 平面：$(\theta<V_z)$：$d_{ooe}=d_{32}\cos\theta$，

xz 平面：$(\theta>V_z)$：$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{32}\cos\theta$.

非线性光学系数

$|d_{31}|=2.0\times10^{-11}\text{m/V}$，

$|d_{32}|=1.6\times10^{-12}\text{m/V}$，

$|d_{33}|=2.1\times10^{-11}\text{m/V}$.

倍频转换效率(η)：$\eta=65\%$　　(晶体厚度 3mm).

激光损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(W\cdot cm^{-2})$
1.06	CW 辐射	10
1.06	20	2×10^8

电光系数

$$\gamma_{33}^{\sigma}=(16.7\pm0.2)\times10^{-12}\text{m/V},$$

$$\gamma_{23}^{\sigma}=(0.1\pm0.2)\times10^{-12}\text{m/V},$$

$$\gamma_{13}^{\sigma}=(7.4\pm0.7)\times10^{-12}\text{m/V};$$

线性吸收系数(α)：$\alpha=4\sim6/\text{cm}$　　($\lambda=532\text{nm}$).

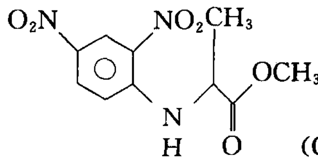
7.4.2　2,4-二硝基苯胺基丙酸甲酯晶体

2，4-二硝基苯胺基丙酸甲酯晶体〔methyl-(2，4-dinitrophenzl)-amino-2-propanoate crystal〕简称 MAP 晶体．在有机非线性光学晶体中，存在着若干具有分子内部电荷转移性质的晶体．由于硝基基团(NO_2)是一个最强的电子受主，人们发现了许多芳香族硝基化合物晶体具有优良的非线性光学性质，其中 MAP 晶体就是一种较典型实例．

MAP 晶体是 1977 年由 Ouder 和 Hierle 两人[58]首先发现的一种性能优良的非线性光学晶体．这种晶体可采用溶液缓慢降温法来生长，所选用的有机溶剂为乙酸乙酯(ethylacetate，34%)和正已烷(n-hexane)混合溶剂．所用的晶体生长设备同一般水溶性晶体的生长设备无甚大差异，控温精度为 0.1℃，晶种由室温蒸发

溶液而获得，生长周期为一个月时间，可获得尺寸为 300mm^3 优质晶体．

MAP 分子结构式



$(C_{10}H_{11}N_3O_6)$

MAP 晶体的主要性质如下[58,59]：

对称性：C_2-2；空间群 C_2^2-$P2_1$.

晶胞参数：$a=6.829$ Å，$b=11.121$ Å，$c=8.116$ Å，$\beta=95.59°$ $Z=2$.

光性：正光性双轴晶：$2V_z=74°$.

熔点：69±1℃.

透光波段：0.5～2μm（在整个透光波段均可实现相位匹配）.

折射率色散关系（λ/μm）

$$n_x^2 = 2.1713 + \frac{0.10305\lambda^2}{\lambda^2 - 0.16951} - 0.01667\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.31 + \frac{0.2258\lambda^2}{\lambda^2 - 0.17988} - 0.01886\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.7523 + \frac{0.6079\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1606} - 0.05361\lambda^2.$$

折射率的标准值列于下表：

λ/μm	n_x	n_y	n_z
0.532	1.5568	1.7100	2.0353
1.064	1.5079	1.5991	1.8439

晶体物理轴 y 相应于晶体学轴 b，a 轴与 c 轴在平面 xz 内，z 轴与 c 轴间夹角 $\alpha=58.6°$，a 轴与 c 轴间夹角 $\beta=95.59°$.

有效非线性光学系数

xy 平面：$d_{ooe}=d_{23}\cos\varphi$,

$$d_{oee}=d_{eoe}=d_{36}\sin 2\varphi,$$

yz 平面：$d_{eeo}=d_{36}\sin 2\theta$,

$$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{21}\cos\theta,$$

xz 平面($\theta<V_z$)：$d_{oee}=d_{eoe}=d_{21}\cos^2\theta+d_{23}\sin^2\theta-d_{36}\sin 2\theta$,

xz 平面($\theta>V_z$)：$d_{eeo}=d_{21}\cos^2\theta+d_{23}\sin^2\theta-d_{36}\sin 2\theta$.

非线性光学系数

$d_{21}=d_{16}=1.67\times10^{-11}$m/V,

$d_{23}=d_{34}=3.68\times10^{-12}$m/V,

$d_{25}=d_{36}=d_{14}=-5.44\times10^{-13}$m/V,

$d_{22}=1.84\times10^{-11}$m/V.

激光损伤阈值列于下表：

λ/μm	τ_p/ns	$I/(\times10^9$W·cm$^{-2})$
0.532	10	0.15
1.064	10	3

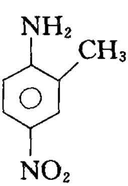
MAP 晶体的品质因子(figure of merit)　α^2/n^3 比 $LiNbO_3$ 晶体大 15 倍；

倍频转换效率(η)：$\eta=30\%$　　(晶体厚度：1mm).

线性吸收系数(α)：$\alpha=3.7$cm^{-1}　　($\lambda=0.532\mu$m).

7.4.3　2-甲基-4-硝基苯胺晶体

2-甲基-4-硝基苯胺晶体(2-methyl-4-nitroaniline crystal)简称 MNA 晶体 . MNA 分子的结构式为



在 MNA 分子共轭体系相反的两端，一端为电子施主(NH_2)，而相反的一端为电子受主(NO_2)，研究已表明，这样的有机共轭分子应具有大的微观非线性光学效应，1975 年 Koreneva 等[60]测定了 MNA 粉晶的倍频效应，给出了很大的二次谐波信号 . 1979 年

Levine 和 Bethea 等[61]报道了 MNA 晶体的 SHG 与其电光效应．在已测量过的有机电光晶体中，MNA 晶体的电光效应算是最大的．1981 年，Lipscomb 等[62]详细地研究了 MNA 晶体的结构及其电光性能，得到的结果是：点群为 C_s-m，空间群为 C_s^4-C_c，晶胞参数为 $a=11.17$Å，$b=11.60$Å，$c=7.90$Å，$\beta=137°$(即 a 轴与 c 轴间的夹角)，晶胞中有 4 个 MNA 分子．MNA 晶体的电光优值因子为 LN 晶体的 2.7 倍．具有 10 个独立的电光系数，即 γ_{11}，γ_{21}，γ_{31}，γ_{13}，γ_{23}，γ_{33}，γ_{42}，γ_{51}，γ_{53}和 γ_{63}. Lipscomb 等根据 Levine 等测量的倍频系数，计算了电子对 MNA 晶体的电光系数的贡献，计算出电光极化率 $\chi(-\omega,\omega,0)=(540\pm100)\times10^{-12}$m/V 与测量的倍频系数 d_{11}对应的非线性极化率 $\chi_{111}(-2\omega,\omega,\omega)=(500\pm125)\times10^{-12}$m/V，两者的数值基本相符．由于有机分子的非线性极化率起源于分子中的电子性质，从而证明了 MNA 晶体的电光效应也起源于电子的贡献．1983 年，Sasaki 等[63]，将 MNA 晶体所产生的二次谐波的性能用于光波导方面的研究．

MNA 晶体可采用气相法或以甲醇作溶剂的溶液法来生长，但由于 MNA 在液体状态下就分解，因此，不能用熔体法来生长[58].

MNA 晶体的主要性能如下[64,65]：

光性：正光性双轴晶，$2V_z=138°$.

透光波段：0.5～2.5μm.

折射率的标准值列于下表：

<table>
<tr><th>λ/μm</th><th>n_x</th><th>n_y</th><th>n_z</th></tr>
<tr><td>0.532</td><td>2.2</td><td colspan="2" rowspan="3">1.6±0.1</td></tr>
<tr><td>0.6328</td><td>2.0±0.1</td></tr>
<tr><td>1.064</td><td>1.8</td></tr>
</table>

晶体物理轴 y 平行于晶体学轴 b，并垂直于 a 轴和 c 轴，a 轴与 c 轴间的夹角 $\beta=137°$，x 轴与 c 轴间夹角 $\alpha=35°$.

有效非线性光学系数

xy 平面：$d_{eeo}=d_{31}\sin^2\varphi+d_{32}\cos^2\varphi$,

$$d_{oeo}=d_{eoo}=d_{13}\sin\varphi,$$

yz 平面：$d_{ooe}=d_{31}\sin\theta$，

$$d_{oee}=d_{eoe}=d_{13}\sin^2\theta+d_{12}\cos^2\theta,$$

xz 平面：$\theta<V_z$ 时：$d_{eoo}=d_{oeo}=d_{12}\cos\theta-d_{32}\sin\theta$，

xz 平面：$\theta>V_z$ 时：$d_{ooe}=d_{12}\cos\theta-d_{32}\sin\theta$.

非线性光学系数

$$d_{12}=5.8d_{31}(LiNbO_3)=2.67\times10^{-11}m/V,$$

$$d_{11}=40d_{31}(LiNbO_3)=1.84\times10^{-10}m/V,$$

d_{13}，d_{31}，d_{33}均小于 d_{11}和 d_{12}的值．

电光系数

$\gamma_{11}^{\sigma}=(67\pm25)\times10^{-11}m/V$，$\gamma_{33}^{\sigma}=22.0\times10^{-11}m/V$.

激光损伤阈值

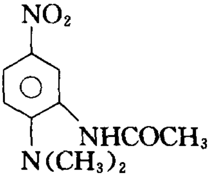
$I=2\times10^8W/cm^2$ （$\lambda=1.064\mu m$，$\tau_p=20ns$）.

线性吸收系数（α）

$\alpha=1/cm$ （$\lambda=532nm$）.

7.4.4 3-乙酰氨基-4-（NN′-二甲氨基）-硝基苯晶体

3-乙酰氨基-4-（N，N′-二甲氨基）-硝基苯晶体（3-acetamido-4-（N，N′-dimethylamino）-nitrobenzene crystal）简称 DAN 晶体．1983 年，Twieg 等[66]测量了 DAN 的粉末倍频效应，发现了这一化合物具有很强的倍频效应，约为尿素晶体的 115 倍．1987 年，Baumert 等[67]报道了采用多种方法生长 DAN 晶体，并认为采用区域熔融法生长的效果最好，已得到尺寸为 10mm×5mm×2mm 的 DAN 晶体．1989 年，Kerkoc 等[68]采用溶液法生长 DAN，也得到了相同尺寸的晶体．DAN 分子结构式



DAN 原料合成[69]. 先在氯仿中用乙酸酐将 2-氟-5-硝基苯胺酰化,得到中间产物 3-乙酰氨基-4-氟硝基苯;再将此中间产物在二甲亚砜溶剂中与二甲胺进行取代反应,即得到 DAN 产物,然后将合成出的 DAN 用乙醇溶液多次重结晶,即可得到 DAN 晶体原料.

DAN 溶解于多种有机溶剂,诸如乙醇、丙酮、丙酮-乙醇混合液、乙酸乙酯、四氢呋喃、乙腈、二甲亚砜等. 根据 DAN 在丙酮和二甲亚砜中的溶解度及其溶解度温度系数大小,用此两种溶剂,可采用溶液降温法来生长 DAN 单晶.

DAN 晶体的主要性质如下[69]:

熔点:164.5℃.

对称性:点群为 C_2-2;空间群为 C_2^2-$P2_1$.

晶胞参数:$a=4.791$Å,$b=13.053$Å,$c=8.738$Å,$\beta=94.5°$,$Z=2$.

透光波段:485～1200nm.

折射率:$n_x=1.517$,$n_y=1.636$,$n_z=1.843$;$\Delta n=0.326$ ($\lambda=1.064\mu m$).

激光粉末倍频效应

$$I_{DAN}^{2\omega}/I_{SiO_2}^{2\omega}=5700, I_{DAN}^{2\omega}/I_{KDP}^{2\omega}=570.$$

晶体虽带有淡黄色,但对 1.064μm 的基频光倍频效应的影响并不显著.

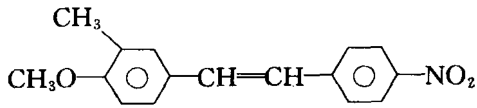
在 DAN 分子中,二甲氨基[$(CH_3)_2N-$]是一个供电子能力很强的基团;$-NO_2$ 是吸电子能力很强的基团和苯环结合在一起,形成了电子供体——受体的整个 π 电子共轭体系,而电子云的转移方向主要由$(CH_3)_2=N-$和$-NO_2$ 发生作用,这可能是 DAN 晶体所以具有大的倍频效应的内在原因.

7.4.5 3-甲基-4-甲氧基-4′-硝基二苯乙烯晶体

3-甲基-4-甲氧基-4′-硝基二苯乙烯晶体(3-methyl-4-methoxy-4′-nitrostilbene crystal)简称 MMONS 晶体.MMONS 晶

体是 1989 年由 Tam 等[70]发现的一种新型高效非线性光学有机晶体，它的粉末倍频效应为尿素晶体的 1250 倍，为 KDP 晶体的 5400 倍，并具有大的三次非线性光学效应，这种晶体的出现在国际上十分引人注目．

MMONS 分子结构式



MMONS 晶体具有如此强的非线性光学效应来源于分子结构和晶体结构的两方面的内在原因．MMONS 分子中两个苯环几乎是共平面的，分子只有一种构型，所以分子中共轭键既长又直，非常有利于电荷转移，从而产生谐振波，这也是二苯乙烯类分子的倍频性能一般均比较高的原因．MMONS 分子具有强吸电子基团，弱供电子基团，因此 MMONS 的基态偶极矩并不大，易于形成非中心对称的晶体．在 MMONS 晶体结构中每 4 个苯环是以
(供) (受) (受) (供)
donor-acceptor-acceptor-donor 的方式共轭存在的，这种共轭作用增强了整个介质的电子流动性，从而促成了它具有高的倍频效应．

MMONS 在所有极性大的溶剂中的溶解度不算大，但在极性小的溶剂中 MMONS 的溶解度就算比较大了．MMONS 晶体可采用丙酮为溶剂，以溶液缓慢降温法来生长．从 MMONS 晶体的结构来看，在 z 方向，MMONS 分子首尾相接；在 x 方向上，苯环面互相平行；在 y 方向上，苯环侧向平行．$+z$ 方向露头点为 $-OCH_3$ 基团，$-z$ 方向的露头点为 $-NO_2$ 基团．在极性丙酮溶剂中，MMONS 分子的尾端 $-NO_2$ 基团与丙酮分子强烈作用，不易吸附在单晶的 $+z$ 方向．因而 MMONS 单晶为较典型的极性生长，$-z$ 方向生长速度远大于 $+z$ 方向．此外，生长基元在 x,y,z 3 个方向的堆积都是靠 Van der Waals 键起作用，没有氢键参与，因而能够生长出较为理想晶形的单晶[71]．

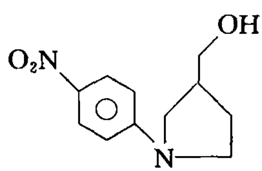
MMONS 晶体属于斜方晶系，点群为 C_{2v}-$mm2$；空间群为 C_{2v}^{17}-$Aba2$，晶体的熔点为 111.5℃，折射率为 $n_x=1.530$，$n_y=1.630$，$n_z=1.961$，$\Delta n=0.431$（$\lambda=1.064\mu m$）；$n_x=1.597$，$n_y=1.756$，$n_z=2.312$（$\lambda=0.532\mu m$），倍频系数：$d_{33}=285.8\times d_{36}^{(KDP)}$，$d_{32}=63.7\times d_{36}^{(KDP)}$，$d_{24}=84.6\times d_{36}^{(KDP)}$.

7.4.6 N-4-硝基苯-(S)-脯氨醇晶体

N-4-硝基苯-(S)-脯氨醇晶体(N-4-nitrophenzl-(S)-Prolinol crystal)，简称 NPP 晶体．它是 1984 年由 Zyss 等[72]所发现的高效非线性光学晶体，是当前具有应用前景的有机非线性光学晶体之一．NPP 晶体在激光二极管倍频、参量放大等方面将可能具有明显的应用．

NPP 能够溶解于多种有机溶剂，如乙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙腈等．NPP 晶体可采用丙酮作溶剂，以恒温蒸发法来生长，也可用石英夹片法来生长薄片状晶体．

NPP 分子结构式



已报道的 NPP 晶体性能如下[73]：

对称性：点群为 C_2-2；空间群为 C_2^2-$P2_1$；熔点：116℃.

透光波段：0.5～2.0μm；折射率：$n_x=2.2670$，$n_y=2.0209$，$n_z=1.4919$，$\Delta n=0.7751$ （$\lambda=0.532\mu m$）.

沿 z 轴，可实现非临界相位匹配，波长为 1.15μm.

晶体的非线性光学系数就是它的有效非线性光学系数

$$d_{21}=d_{eff}=84pm/V=84\times10^{-12}m/V.$$

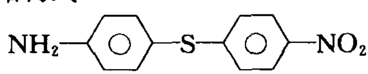
7.4.7 4-氨基-4′-硝基-二苯硫醚晶体

4-氨基-4′-硝基-二苯硫醚晶体(4-amino-4′-nitrodiphenzl sul-

fide crystal)简称 ANDS 晶体，它是 1986 年由 Abel-Halin 等[74]发现的一种有机非线性光学晶体，晶体中的每个 ANDS 分子中存在着很大的电荷转移 $H_2N \rightarrow S$ 和 $S \rightarrow NO_2$，分子中共轭 π 电子容易产生跃迁，这可能是 ANDS 晶体具有较强的倍频效应的主要原因之一.

ANDS 在甲醇、乙醇和丙酮中都有较大的溶解度，这些溶剂的沸点较低，容易挥发，在晶体生长过程中很难控制溶液的亚稳相过饱和溶液浓度；正丁醇对 ANDS 的溶解度较大，但沸点较高(boiling point：116℃)；选择乙醇和正丁醇的混合溶剂，采用减压升华法或溶液缓慢降温法均可生长 ANDS 晶体，但易于生成针状或片状晶体.

ANDS 分子结构式



ANDS 晶体的主要性质如下[75]：

熔点：142.5℃.

密度：$1.42 g/cm^3$.

对称性：点群为 C_{2v}-$mm2$；空间群为 C_{2v}^{12}-$Cmc2_1$.

晶胞参数：$a=6.688$Å，$b=7.368$Å，$c=23.380$Å，$Z=4$.

粉末倍频效应为尿素的 17 倍(粒度：76～154μm).

透光性能：在 450nm 以上未见吸收，最大吸收峰位于 340nm 处.

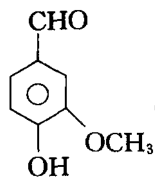
激光倍频转换效率为尿素的 20 倍($\lambda=1.064\mu m$).

7.4.8 3-甲氧基-4-羟基-苯甲醛晶体

3-甲氧基-4-羟基-苯甲醛晶体(3-methoxy-4-hydroxybenzalde—hyde crystal)简称 MHBA 晶体. 1977 年，Davydov 等[76]曾对 MHBA 的粉末倍频效应作过研究，但未见有大尺寸晶体生长出来. 1993 年，张囡等[77]发现，MHBA 晶体具有优良的非线性光学性能，他们还生长出大尺寸块状 MHBA 单晶. 研究结果表明，

MHBA 晶体的有效非线性光学系数约高于 KDP 晶体的一个量级，与其他有机晶体相比(诸如 NPP，MMONS 等晶体)，其紫外透过性能优良，截止波长为 370nm，双折射率小，室温下已实现了半导体直接倍频的紫光(404.5nm)输出，功率大于 3μW. 转换效率大于 2.5×10^{-6}%，所使用的半导体激光器为 GaAlAs 阵列式二极管，泵浦为 JW-2e 直流稳压电源.

MHBA 分子结构式



($C_8H_8O_3$)

MHBA 分子含有醛基、甲氧基及羟基 3 个取代基，它是一种具有吸电子-斥电子取代基的苯环衍生物. 在斥电子基团羟基(—OH)与吸电子基团醛基(—CHO)间存在着电荷转移，使分子中共轭 π 电子容易产生跃迁，从而产生强的倍频效应. 甲氧基($-OCH_3$)对共轭体系的贡献较小，但由于甲氧基的引入，使 MHBA 整个分子的非中心对称性得到了加强，这对其形成晶体结构的非中心对称性起到重要作用.

MHBA 晶体可采用缓慢降温法来生长，所用的溶剂为乙酸和水的混合溶剂. 选择蒸发自发结晶得到的完整小晶体作为籽晶，晶体生长的起始温度较低(30℃)，晶体生长过程中温度的控制和溶液的纯度及配比对 MHBA 晶体生长的完整性起着重要作用.

MHBA 晶体性能如下[29,77]：

熔点：82～83℃.

Mohs 硬度：1.69.

解理面：{001}面.

对称性：点群为 C_2-2，空间群为 C_2^2-$P2_1$.

晶胞参数：$a=14.057\pm0.0003$Å，

$b=7.875\pm0.0001$Å，

$c=15.037\pm0.0003\text{Å}$，

$\beta=115.45°, Z=8.$

光性：负光性双轴晶.

透光波段：375～1660nm，紫外截止波长为 370nm，红外截止波长为 1700nm，在 1100～5500nm 波长范围内的最高透过率为 85%.

激光损伤阈值高于 $2GW/cm^2$（1.064μm 脉冲激光，脉宽 $\tau=10ns$ 照射时）.

MHBA 晶体透光波段上的一些主要基频光波长及其倍频光波长的主折射率列于下表：

λ/nm	n_x^{ω}	$n_x^{2\omega}$	n_y^{ω}	$n_y^{2\omega}$	n_z^{ω}	$n_z^{2\omega}$
750	1.53283	1.68516	1.67375	1.82705	1.76167	2.24605
830	1.5717	1.62183	1.66944	1.76697	1.75470	1.96996
860	1.52530	1.60821	1.66818	1.75281	1.75269	1.92773
900	1.52296	1.59432	1.66673	1.73800	1.75039	1.88892
940	1.52075	1.58372	1.66549	1.72651	1.74843	1.86188
1028	1.51618	1.56737	1.66332	1.70865	1.74503	1.82417
1047	1.51523	1.56468	1.66293	1.705715	1.74442	1.81842
1064	1.51438	1.56246	1.66261	1.76331	1.74390	1.81376
1100	1.51261	1.55824	1.66197	1.69875	1.74292	1.80516
1150	1.51017	1.55326	1.66119	1.69346	1.74171	1.79545
1319	1.50191	1.54127	1.65923	1.68132	1.73867	1.77242

MHBA 晶体在整个透光波段范围内均可实现相位匹配，可对多种激光波长进行倍频.

非线性光学系数

$$d_{11}=25d_{36}^{KDP}, d_{12}=10d_{36}^{KDP},$$

$$d_{13}=33d_{36}^{KDP}, d_{14}=8.3d_{36}^{KDP}.$$

接收角：$\Delta\theta=0.5\text{mrad}\cdot\text{mm}$；离散角 $\rho=6.1°$.

双折射率：$\Delta n=0.299$（$\lambda=0.532\mu m$）.

品质因数：$d^2/n^3=33\times10^{-12}(m/V)^2$.

MHBA 晶体倍频半导体激光，可获得紫光输出，这在光盘存储、未来小型化蓝紫光系统中具有良好的应用前景.

7.4.9 N-(4-硝基苯)-3-氨基-1-丙醇晶体

N-(4-硝基苯)-3-氨基-1-丙醇晶体[N-(4-nitrophenyl)-3-amino-1-propanol crystal]简称 APNP 晶体．1987 年，Chemla 和 Zyss[78]首次测量了 APNP 的粉末倍频效应；1994 年林景臻等[79]报道了 APNP 的合成、单晶生长、分子结构、晶体结构及其光学性能等．

APNP 分子结构如图 7.8 所示．

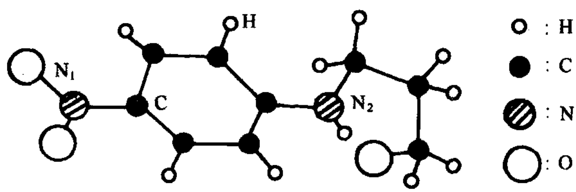


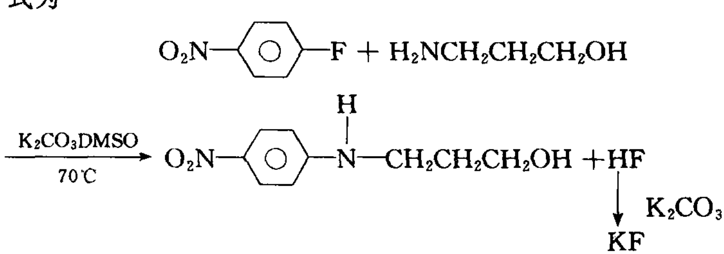
图 7.8 APNP 分子结构

苯环上 6 个碳(C)原子的平面性很好，氨基的 N_2 原子与苯环平面的距离为 5.9×10^{-3}nm，苯环平面与硝基(NO_2)平面基本上共面，两个平面之间的二面角为 5°.

APNP 分子结构是一个具有推拉式电子基团的共轭体系，有利于产生大的倍频效应．

APNP 晶体结构：点群为 C_s-m，空间群为 C_s^2-Pc；晶胞参数：$a=5.212$ Å，$b=5.004$ Å，$c=18.152$ Å，$\beta=94.56°$，$Z=2$.

APNP 原料的合成．将等摩尔比的对硝基氟苯和 α 丙氨醇，在含有适量碳酸钾(K_2CO_3)的二甲亚砜溶液中反应，反应方程式为



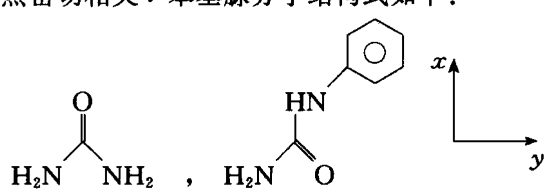
反应产物经 20%丙酮的苯溶液多次重结晶后，便可作为APNP晶体原料．

APNP 晶体生长．APNP 易溶于有机极性溶剂（诸如酮、腈、醇、乙酸乙酯等），但得不到完整晶形的单晶．APNP 微溶于非极性有机溶剂（诸如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、四氯化碳等），晶形清晰．采用乙腈-苯和丙酮-苯混合溶剂，利用溶液降温法，严格控制降温量，可以得到透明完整的单晶．

APNP 晶体可调谐的波段为 480～1400nm. APNP 晶体粉末的 SHG 效应约为 KDP 晶体的 40 倍，晶体不易潮解，物性稳定，只要生长条件控制适当，易于获得大块优质单晶，这种晶体有望成为有应用前景的新材料．

7.4.10 苯基脲（$C_7ON_2H_9$）晶体[80]

苯基脲是一个苯基取代了尿素上的一个 H 原子而得到的化合物，其分子的对称性属于 C_1-1 点群，具有不对称性强，引起的吸收波段红移小的特点．采用 1064nm 的基频激光照射苯基脲粉末样品，产生很强的绿色倍频光，定量测试粉末 SHG 结果为尿素的 11 倍．苯基脲具有如此强的倍频效应，与它的分子结构特点和晶体对称特点密切相关．苯基脲分子结构式如下：



计算结果表明，苯基脲分子二阶非线性光学系数约为尿素分子 6 倍，此说明将苯环引入尿素分子对提高微观非线性光学效应起着重要作用．苯基脲分子具有较大的二阶非线性光学系数，这是苯基脲晶体具有很强的非线性光学效应的微观基础．

苯基脲晶体属于单斜晶系，点群为 C_2-2，空间群为 C_2^2-$P2_1$，是能实现非线性光学效应由微观向宏观转化率最大的 4 个点群之一．苯基脲晶体结构中苯基脲分子沿 c 轴以 N—H…O 氢键相连

而成带状，这些带状结构间又以 N—H…O 相连而成无限扩展的片状结构，其晶胞如图 7.9 所示[81].

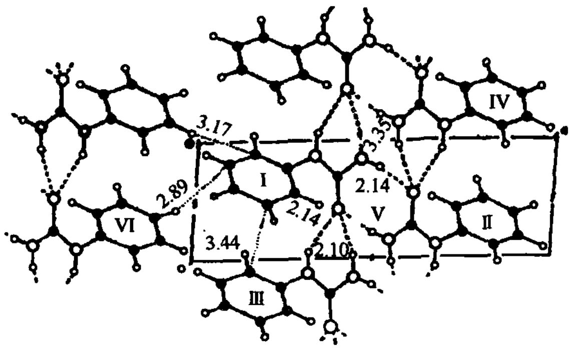


图 7.9 苯基脲的晶胞图.

在苯基脲晶体结构中，氢键起着十分重要作用，分子间多个氢键的形成，使苯基脲分子间形成一个大的网络体系，这对晶体的热稳定性和倍频效应都是有利的.

苯基脲分子中苯基是一个温和的供电子基团，羰基是温和的吸电子基团，它们的引入比分子中取代强的施-受电子基团的透光性能更为有利. 利用光声光谱仪测定苯基脲固体样品在 235～606nm 波段之间的吸收情况，表明在 290nm 以上没有吸收，即 $\lambda_{截止}=290$nm，其透光波段一直延伸到紫外区，具有很宽的透光波段. 抗光损伤实验结果表明，苯基脲粉末样品对 1064nm 的激光的抗光损伤阈值大于 500MW/cm^2 以上.

苯基脲在丙酮溶液中，通过控制溶剂蒸发速度可获得体块状无色透明晶体，此已说明采用适宜的晶体生长方法与技术，完全能够生长出优质大尺寸单晶体.

§7.5 吡啶衍生物晶体

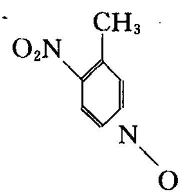
除了苯环化合物外，还有一类原子不完全是由碳原子组成的环状化合物，被称为杂环化合物. 其他原子称为杂原子，最常见的

杂原子有氧、硫、氮，这类杂环化合物也具有类似芳香化合物的性质，有时也称为芳香杂环化合物，这类杂环化合物均具有共轭的 π 电子体系．杂环化合物和碳环(苯)一样，最稳定和最常见的也是五元环和六元环，有的环只含有一个杂原子，有的环含多个或多种杂原子．吡啶衍生物(pyridine derivatives)属于六元杂环中单环化合物．现仅以较典型的有机非线性光学 POM 晶体为例来加以论述．

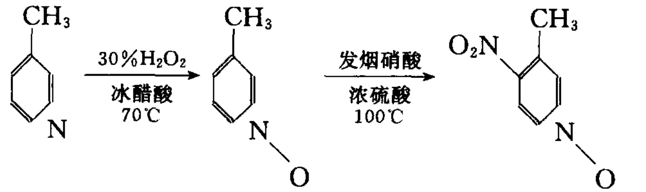
3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧晶体(3-methyl-4-nitro-pyridine-1-oxide crystal)简称 POM 晶体．1981 年，Zyss 等[47]首次报道了 POM 晶体具有优良的非线性光学性能．自 1983 年起李宋贤等[82]便开始对 POM 晶体生长规律与非线性光学性能进行了研究，证实了该晶体不仅非线性光学系数大，而且光损伤阈值也高．1993 年，他们又对 POM 晶体生长溶液中溶质-溶剂作用进行了研究，并找到了生长 POM 晶体的较理想的溶剂[83,84].

1981 年，Sigelle 和 Hierle 等[85]首次测定了 POM 晶体的电光系数，并证明了 POM 晶体也是一种有机电光晶体．

POM 分子的结构式如下：



POM 晶体生长[87]. POM 是由 3-甲基吡啶经氧化和硝化两个步骤合成的，即



POM 是硝基吡啶类有机化合物，它比其他芳香族硝基化合物

的紫外截止波长更短，并具有较大的SHG系数，它是研制非线性光学器件的候选材料．从丙酮溶液中，采用溶液缓慢降温法可生长出一定尺寸的POM晶体．

溶液法是研制块状有机非线性光学晶体的主要方法之一，与无机晶体水溶液生长不同之处，在于有机晶体可选择许多不同种类的非水溶剂．POM可溶解于多种有机溶剂，诸如乙醇、乙腈、丙酮、环己酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、甲苯、苯等，如何选择最适宜的有机溶剂来生长优质大块的POM晶体是一个重要的研究课题．在选择溶剂时，首先要对溶液中溶质和溶剂间的相互作用对晶体生长的影响进行研究．溶质和溶剂间的相互作用不仅影响到溶质在溶剂中的溶解度，而且关系到晶体的生长形态与其生长速度，这种影响一方面来自溶剂的极性大小，另一方面则包括溶剂分子的大小、空间效应和本身的缔合程度等因素．对POM晶体而言，结合对晶体生长形态的要求，通过对POM晶体生长溶液中溶质-溶剂间的相互作用的研究，找到了二甲基甲酰胺、二甲亚砜是较为理想的晶体生长溶剂．

POM晶体的主要性质如下[86,87]：

熔点：135±1℃.

颜色：黄色透明.

光性：正光性双轴晶，$2V_z=69.7°$　　($\lambda=0.532\mu m$).

对称性：点群 D_2-222；空间群为 D_2^4-$P2_12_12_1$.

晶胞参数：$a=21.359$ Å，$b=6.111$ Å，$c=5.132$ Å，$Z=4$.

透光波段：0.4～3.0μm.

折射率色散关系(λ:μm)

$$n_x^2 = 2.4529 + \frac{0.1641\lambda^2}{\lambda^2 - 0.128},$$

$$n_y^2 = 2.4315 + \frac{0.3556\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1276} - 0.0579\lambda^2,$$

$$n_z^2 = 2.5521 + \frac{0.7962\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1289} - 0.0941\lambda^2.$$

折射率的标准值列于下表：

$\lambda/\mu m$	n_x	n_y	n_z
0.468	1.6875	1.8085	2.1134
0.532	1.6591	1.7500	1.9969
0.644	1.6402	1.7091	1.9153
1.064	1.6242	1.6633	1.8287

坐标轴的指定：$x,y,z \rightarrow c,a,b$.

有效非线性光学系数

xy 平面：$d_{eoe}=d_{oee}=d_{36}\sin 2\varphi$,

yz 平面：$d_{eeo}=d_{36}\sin 2\theta$,

xz 平面：$\theta<V_z$ 时：$d_{eoe}=d_{oee}=d_{36}\sin 2\theta$,

xz 平面：$\theta>V_z$ 时：$d_{eeo}=d_{36}\sin 2\theta$;

非线性光学系数

$d_{36}=(1\pm 0.15)\times 10^{-11}\mathrm{m/V}\qquad (d_{14}=d_{25}=d_{36})$;

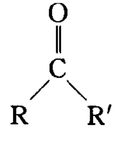
电光系数（$\times 10^{-12}\mathrm{m/V}$）：$\gamma^{\sigma}_{41}=3.6\pm 0.6$，$\gamma^{\sigma}_{52}=5.1\pm 0.4$；$\gamma^{\sigma}_{63}=2.6\pm 0.3$.

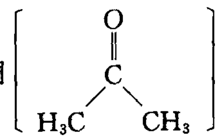
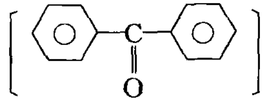
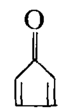
激光损伤阈值列于下表：

$\lambda/\mu m$	τ_p/ns	$I/(\times 10^9\mathrm{W}\cdot\mathrm{cm}^{-2})$
0.532	0.025	0.27
1.064	0.02	2

倍频性能：$d^{POM}/d_{14}^{KDP}=14$.

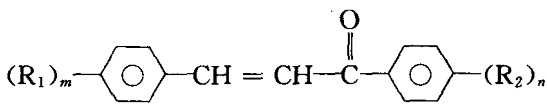
§7.6 酮衍生物晶体

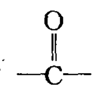
酮(ketone)的分子通式  酮的羰基两侧是与碳原子

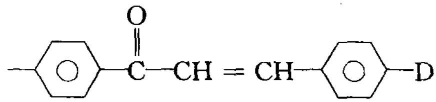
相连，所以羰基可以出现在链端之外的任何位置．R 与 R′可以是相同，也可以不同，可以是脂肪族的，如丙酮 ，也可以是芳香族的，如二苯酮 ，在有些酮分子中，羰基可在环状结构中形成环酮，如环戊酮（）等．

7.6.1 查尔酮衍生物晶体[88]

查尔酮（chalcone）衍生物分子通式为

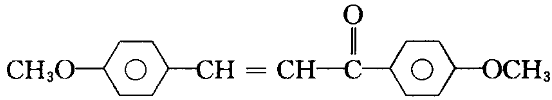


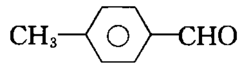
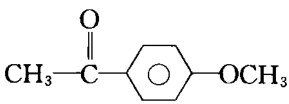
式中 R_1，R_2 为吸电子或供电子基团，m，n 通常为 1，或 2，查尔酮母体形成了一个大的 π 电子共轭体系，其中  为吸电子基团．这些衍生物一般地可通过缩合反应来得到．

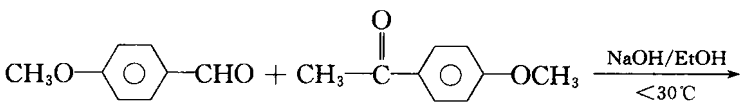
查尔酮衍生物的两个苯环上的取代基团（R_1，R_2）的性质和所取代的位置对晶体结构和非线性光学性能有很大影响，当 $R_1 = -Br, -Cl, -OCH_3$；$R_2 = NH_2$ 时，无论是双取代或是单取代都可以得到无对称中心结构的晶体，其中 $BrC_6H_4C_2H_2COC_6H_4OCH_3$ 的二次谐波发生是 KDP 的 50 倍，$BrC_6H_4C_2H_2COC_6H_4NH_2$ 的二次谐波发生是 KDP 的 170 倍．查尔酮衍生物作为非线性光学材料来研究，具有 A（受主）（施主）结构的衍生物可能具有较强的 SHG 效应．查尔酮衍生物晶体（chalcone derivative crystal）具有易于生长、非线性光学效应

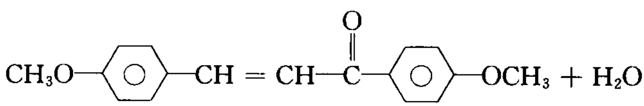
较大和比较宽的透光波段等优点，其短波段截止波长可以到410nm，因此有可能在半导体激光器和半导体泵浦的固体激光器上得到应用．

实例 4,4′-二甲氧基查尔酮晶体(4,4′-dimethoxy chalcone crystal)简称4,4′-DMOC晶体[89]，其分子的化学结构式为



DMOC的合成：将摩尔比的  与  在乙醇溶液中加入适量的NaOH，反应时溶液的温度控制在小于30℃范围内，反应式为





4，4′-DMOC为浅黄色粉末固体．

4,4′-DMOC晶体生长．这种晶何可溶于乙醇、甲苯和四氢呋喃等有机溶剂．4,4′-DMOC晶体可用乙醇作溶剂，用缓慢降温法来生长；也可用甲苯作溶剂，用恒温蒸发法来生长．这两种方法均可得到完整的单晶体．

4,4′-DMOC晶体的主要性质如下：

熔点：95～96℃．

分子量：268.22．

对称性：点群为D_2-222；空间群D_2^4-$P2_12_12_1$．

晶胞参数：$a=5.268$Å，$b=30.639$Å，$c=8.652$Å，$Z=4$．

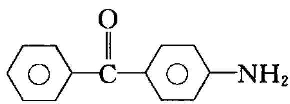
透光波段：410～900nm．

4,4′-DMOC分子结构是一个具有推拉电子基团的共轭体系，

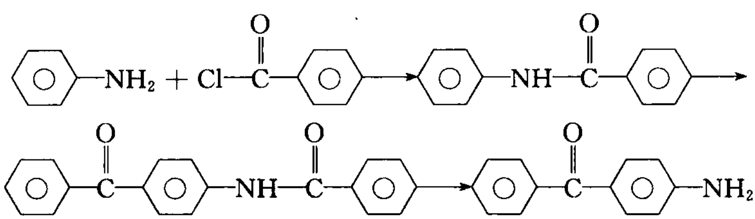
晶体结构无对称中心，因此具备非线性光学晶体的必要条件，在分子中两侧的两个甲氧基推电子，分子中的羰基拉电子，而分子与分子之间没有强键连接，它们靠 van der Waals 键相互作用，使整个晶体结构内部的电子传输形成方向性的整体效应，这种效应导致非线性性能的产生．用 1.064μm 的 Nd：YAG 激光入射晶体，可产生波长为 0.532μm 的绿色倍频光．该晶体的 SHG 的倍频信号强度约为 KDP 晶体的 5～10 倍．

7.6.2　4-氨基二苯甲酮晶体

4-氨基二苯甲酮晶体(4-aminodi benzophenone crystal) 简称 ABP 晶体[90]其化学结构式为



ABP 的化学合成



化学式为

$(C_6H_5)CO(C_6H_4NH_2)$反应产物为茶黄色结晶．

ABP 晶体生长．ABP 分子具有较强的极性，不溶于水，能溶于多种有机溶剂．以丙酮和乙醇作为溶剂，采用溶液降温法可生长出 ABP 晶体，并容易得到大单晶．

ABP 晶体的主要性质如下：

熔点：125℃，不潮解，化学性能稳定.

对称性：点群为 C_2-2；空间群为 C_2^2-$P2_1$.

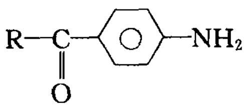
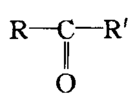
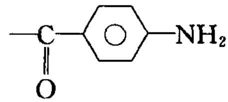
晶胞参数：$a=12.036$ Å，$b=25.450$ Å，$c=8.299$ Å，$\beta=97.86°$，$Z=2$.

透光波段：420～1400nm.

粉末倍频效应：360×KDP.

激光损伤阈值：$30GW/cm^2$　　（τ_p：30ps，Nd：YAG）.

ABP 晶体的性能特点是，透光波段宽（特别是有较好的可见—近紫外的透过区），其紫外吸收边比一般高效有机非线性光学晶体的紫外吸收边（如 MAP NPP，DAN 晶体的吸收边为 480～500nm）要短得多．

ABP 晶体的非线性光学效应主要来源于晶体结构中分子的  基团，其两面角只有 6.25°，呈现出强的共轭效应；另一个苯环与  及  的两面角分别为 49°和 54.98°，共轭性低，对晶体的非线性光学效应的贡献是小的．

§7.7　金属有机配（络）合物晶体[91]

金属有机配合物是结合了无机和有机化合物的优点，而被引入到非线性光学材料的研究领域．对金属有机配合物晶体来说，由于配位体的中心原子或中心原子的配位体的改变，可产生晶体结构的多样性，使得那些本来因晶体结构的限制而不具有非线性光学效应的有机化合物晶体，但当这些化合物与金属原子结合成金属有机配合物晶体后，就有可能产生较大的非线性光学效应．

含有有机配体和金属中心原子或离子的配合物晶体具有如下特点：(1)较多的吸收谱带，如紫外、可见光区域的金属到配体或者配体到金属的电荷转移跃迁；(2)基态和激发态间的能级差较小；(3)中心金属原子或离子能够以多种氧化态存在，其配位环境也可以不同．因此，可以调制中心原子或离子和配体来优化其非线性光学性质，并提高它们作为器件加工处理性能．

1987 年，许东等[26,29]将无机非线性光学晶体中畸变八面体同有机非线性光学晶体的共轭体系电荷转移这两种理论结合起来，提出了探索新型金属有机配合物非线性光学晶体双重基元结构模型，并根据这一结构模型的理论分析，对金属有机配合物系列晶体进行了设计与实验研究，将硫脲及其衍生物与卤素作为混合配位体，所用的中心金属离子分别为 Cd，Pb，Co，Hg，Zn，Fe，Mn，Ni 等离子．由平面的有机分子硫脲[$CS(NH_2)_2$]及其衍生物氨基硫脲($NH_2CSNHNH_2$，简称 TSC)、丙烯基硫脲(C_3H_5-$CSNHNH_2$)等作为配位体组成的金属有机配合物．作为这种新型金属有机配合非线性光学晶体的实例，已生长出一系列体块状单晶体，并具有很强的非线性光学效应，而且这些配合物晶体的熔点也显著地高于其起始化合物晶体，开辟了一个金属有机配合物非线性光学晶体材料研究的新领域，在国际上是首先报道的．下面列举几种晶体实例来阐明之．

7.7.1 二氯二硫脲合镉晶体

二氯二硫脲合镉晶体(bichloride thiourea cadimium crystal)简称 BTCC 晶体[92]．有机金属络合物 BTCC 晶体具有显著的非线性光学性能．BTCC 晶体原料可用氯化镉($CdCl_2$)和硫脲[$CS(NH_2)_2$]直接反应制得．采用水溶液缓慢降温法可生长出均匀透明的 BTCC 晶体．

BTCC 分子的形状为配位四面体，两个硫脲分子与两个氯原子各占四面体的一隅，而 Cd^{2+} 离子居于四面体中心位置．但 BTCC 分子四面体在晶体结构中发生了畸变，如图 7.10 所示．

BTCC 晶体的主要性质如下：

分解温度：185℃，在 185℃以下不发生相变，不易潮解．

对称性：点群为 C_{2v}-$mm2$；空间群为 C_{2v}^7-$Pmn2_1$．

晶胞参数：$a=13.07$ Å，$b=6.48$ Å，$c=5.80$ Å，$Z=2$．

Mohs 硬度：4～4.7．

透光波段：290～1500nm．

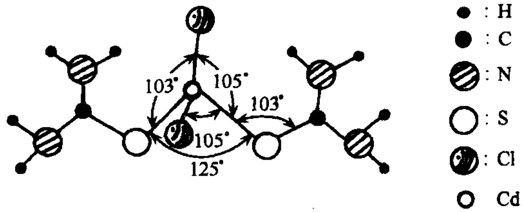


图 7.10　BTCC 分子的配位结构.

紫外截止波长:285nm.

晶体的主折射率列于下表:

λ/nm	n_x	n_y	n_z
706.5	1.6239	1.8113	1.8863
656.3	1.6240	1.8135	1.8895
589.3	1.6300	1.8230	1.9013
546.1	1.6353	1.8314	1.9123
486.1	1.6451	1.8476	1.9529
435.8	1.6574	1.8684	1.9570
404.7	1.6720	1.8829	1.9740

I 类相位匹配角

$$\theta = 62.5°, \varphi = 10.1°.$$

非线性光学系数

$$d_{11} = \frac{17.6\pi}{3} \times 10^{-13}\text{m/V},$$

$$d_{12} = \frac{1.2\pi}{3} \times 10^{-13}\text{m/V},$$

$$d_{13} = \frac{17.2\pi}{3} \times 10^{-13}\text{m/V}.$$

非线性光学系数约为 KDP 晶体的 d_{36}的 2.75 倍.

有效非线性光学系数(d_{eff}):$d_{\text{eff}} = 1.65 \times 10^{-5}$esu.

7.7.2 一水二氯氨基硫脲合镉晶体

一水二氯氨基硫脲合镉晶体(thiosemicarbazide cadimium chloride monohydrate crystal)简称 TSCCC 晶体[93],这种晶体是继 BTCC 晶体发现之后,再一次地通过粉末倍频实验筛选出的又一种有机金属络合物非线性光学晶体.

在 TSCCC 晶体中,氨基硫脲($NH_2NHCSNH_2$)以双齿配位体的形式与中心 C_d^{2+} 离子配位,形成一个共轭杂环,氨基硫脲中的 S 原子及一个 Cl 原子都是双配位的.整个晶体就是由一层层杂环通过这两个双配位原子与中心 Cd^{2+} 离子间的配位键联起来的,中心 Cd^{2+} 离子与 6 个配位原子形成一畸变的配位八面体,见图 7.11.

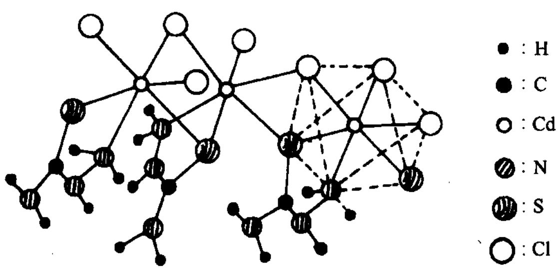


图 7.11 TSCCC 晶体中的层状链式结构.

TSCCC 晶体加热分解,但没有固定熔点,因而它不能采用熔体法来生长.TSCCC 在水中的溶解度较小,但其溶解度温度系数却较大,且为正值,因此,可采用水溶液缓慢降温法来生长 TSCCC 晶体.

TSCCC 晶体的主要性质如下:

脱水温度:140℃.

分解温度:230℃. 在 140℃以下无相变点.

解理面:{100}.

密度:2.41g/cm^3.

Mohs 硬度：3.

对称性：点群为 C_s-m，空间群为 C_s^4-Cc.

晶胞参数：$a = 10.108$ Å，$b = 13.917$ Å，$c = 6.883$ Å，$\beta =$ 124.07°，$Z=4$.

折射率：$n_x=1.7101$，$n_y=1.7411$，$n_z=1.8204$ ($\lambda=404$nm).

光性：负光性双轴晶，$(n_x-n_y)<(n_y-n_z)$，x 轴为光轴角的锐角等分线.

非线性光学系数

$$d_{11} = 0.24d_{36}^{\mathrm{KDP}}, d_{12} = 1.35d_{36}^{\mathrm{KDP}}, d_{13} = 0.3d_{36}^{\mathrm{KDP}},$$

$$d_{31} = 3.0d_{36}^{\mathrm{KDP}}, d_{32} = 3.2d_{36}^{\mathrm{KDP}}, d_{33} = 4.5d_{36}^{\mathrm{KDP}}.$$

激光倍频转换效率(η)：$\eta=30\%$（晶体Ⅱ类相位匹配方向，$\theta=16°$，$\varphi=65°$，晶体厚度 2mm，Nd：YAG 激光强度 $I_0=90$MW/cm^2，脉宽 10ns），η 约为同样厚度 KDP 晶体的 14 倍；

激光损伤阈值：$I>150$MW/cm^2(Nd：YAG，$\tau_p=10$ns).

7.7.3 二卤素三丙烯基硫脲合镉(汞)晶体

二卤素三丙烯基硫脲合镉或汞晶体（dihalogen triallythiourea cadmium or mercury crystal）[94]. 化学通式为

$M[CH_2=CHCH_2NHCSNH_2]_3X_2$，M=Cd，Hg，X=Cl，Br，

其中包括二氯三丙烯基硫脲合镉（$Cd[C_4H_8N_2S]_3Cl_2$），简称 ATCC；二溴三丙烯基硫脲合镉（$Cd[C_4H_8N_2S]_3Br_2$），简称 ATCB；二氯三丙烯基硫脲合汞（$Hg[C_4H_8N_2S]_3Cl_2$），简称 ATMC.

二卤素三丙烯基硫脲合镉(汞)的络合反应通式为

$$3[R-NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}NH_2] + MX_2 \longrightarrow M[R-NH\underset{\underset{S}{\|}}{C}NH_2]_3X_2 ,$$

式中，R：$CH_2=CHCH_2-$.

以水为溶剂，将卤化物与丙烯基硫脲按 1：3 或 1：4 的摩尔比称量，分别溶解于水中，在含有丙烯基硫脲的溶液中，加入适当

对应的氢卤酸(HX)酸化，然后将上述卤化物溶液与经酸化的丙烯基硫脲溶液混合，并充分搅拌，加热恒温 50℃左右，过滤、浓缩、冷却，即析出无色透明的四方形小晶体．

这组有机金属络合物晶体的主要性质如下：

熔点：ATCB 晶体：97℃，

ATCC 晶体：101℃，

ATMC 晶体：133℃．

对称性：ATCC，ATMC，ATCB 晶体点群为 C_{3V}-$3m$，空间群为 C_{3V}^{6}-$R3c$．

晶胞参数：ATCC：$a=b=11.527$ Å，$c=27.992$ Å，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，$Z=6$，

ATCB：$a=b=11.621$ Å，$c=28.569$ Å，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，$Z=6$，

ATMC：$a=b=11.436$ Å，$c=28.106$ Å，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，$Z=6$．

密度(g/cm^3)：ATCC：1.65，

ATCB：1.85，

ATMC：1.94．

折射率：$n_o=1.7362$，$n_e=1.6676$($\lambda=546$nm)．

透光波段：ATCC：300～1500nm，

ATCB：300～1900nm，

ATMC：340～1900nm．

粉末倍频测试数据列于下表：

晶体	颗粒大小/μm	$I^{2\omega}/I^{2\omega}_{SiO_2}$
ATCC	75～150	140
ATCB	75～150	150
ATMC	75～150	350
SiO_2	75～150	1

ATCC 晶体的非线性光学系数

$$d_{11} = 0.96\, d_{36}(\text{KDP}), d_{22} = 0.432\, d_{36}(\text{KDP}),$$
$$d_{33} = 1.21\, d_{36}(\text{KDP}).$$

7.7.4 碱金属 18-冠-6 与硫氰酸镉配合物晶体[95,96]

碱金属 18-冠-6 与硫氰酸镉配合物(coordination compound of alkali metal 18-crown-6 with cadimium thiocyanate)是这样形成的:选择具有空腔结构的冠醚(crown ether)化合物作为配位体,利用这一特殊的配位性质,使其形成含有两种金属离子的冠醚配(络)合物晶体,可采用凝胶法生长这一新型配(络)合物晶体.

晶体生长体系中含有 18-C-6($C_{12}H_{24}O_6$),MSCN(M^+:Na^+, K^+, NH_4^+),硫酸镉($CdSO_4$)和凝胶介质.M^+离子直径(Na^+: 1.90 Å, K^+: 2.66 Å, NH_4^+: 2.89 Å)与 18-C-6 的空腔大小(2.60~3.20 Å)大致相当,而 Cd^{2+}离子直径(1.84 Å)较小,因此,18-C-6 优先选择 M^+ 离子相配位,在多孔性凝胶中便形成了 $M(C_{12}H_{24}O_6)^+$离子;Cd^{2+}离子为 d^{10}型金属离子,它与配位体键合的共价键性较强.根据软硬酸碱理论,Cd^{2+}离子属于软酸,SCN^-离子属于软碱,因此,Cd^{2+}离子与 SCN 离子易于形成 sp^2 外轨道型配位阴离子 $Cd(SCN)_n^{n-2}$,在凝胶介质中,$M(C_{12}H_{24}O_6)^+$ 与 $Cd(SCN)_n^{n-2}$以静电作用力相键合,逐步形成了碱金属 18-C-6 与硫氰酸镉配合物晶体,在此种晶体生长体系中的化学反应可表示为

$$M^+ + mL \rightleftharpoons ML_m^+$$
$$(n-2)ML_m^+ + Cd(SCN)_n^{n-2} \rightleftharpoons (ML_m)_{n-2}Cd(SCN)_n,$$

式中 m,n 为金属离子的配位数,在通常情况下,M^+和 L 形成1∶1配合物.不同碱金属离子与 18-C-6 和硫氰酸镉所形成的配合物可分别表示为 $Na(C_{12}H_{24}O_6)Cd(SCN)_3$,$K(C_{12}H_{24}O_6)Cd(SCN)_3$,和 $NH_4(C_{12}H_{24}O_6)Cd(SCN)_3$.为了书写方便,以上三种配合物可分别表示为 18-Cd-Na,18-Cd-K 和 18-Cd-NH_4,采用凝胶法可生长出透明的毫米级晶粒和针状厘米级晶体.这类晶体可较长期地保存而不潮解.

采用红外光谱、X 射线光电子能谱、X 射线粉末衍射和有机元素分析等分析证明，所获得的晶体与作者预先所设想的金属冠醚配合物的组成完全符合．

通过 X 射线四圆衍射仪分析，确定了它们的晶体结构如下：

18-Cd-Na 晶体：点群为：C_{2h}-$2/m$；空间群：C_{2h}^{2}-$P2_1/m$.

晶胞参数：$a=10.277(5)$ Å，$b=10.915(5)$ Å，$c=22.596(7)$ Å，$\beta=111.48°$，$V=3534(6)$ Å^3，$Z=4$，无倍频效应．

18-Cd-K 晶体

点群：C_{2v}-$mm2$；空间群：C_{2v}^{12}-$Cmc2_1$.

晶胞参数：$a=14.734(3)$ Å　　$V=2396(1)$ Å^3

$b=15.304(2)$ Å　　$Z=4$

$c=10.625(3)$ Å.

18-Cd-NH_4 晶体

点群：C_{2v}-$mm2$；空间群：C_{2v}^{12}-$Cmc2_1$.

晶胞参数$a=14.741(7)$ Å　　$V=2395(6)$ Å^3

$b=15.287(5)$ Å　　$Z=4$

$c=10.631(4)$ Å.

激光粉末倍频测试结果如下表所列：

晶体	颗粒大小/μm	倍频效率〔$I^{2\omega}/I^{2\omega}(SiO_2)$〕
18-Cd-Na	<154	0
18-Cd-K	<154	200
18-Cd-NH_4	<154	150

§7.8　有机聚合物非线性光学材料[97]

有机聚合物是一类新型的非线性光学材料．由于形成高分子链的共价键的作用，而使聚合物具有化学稳定性优良、机械强度高等优点．这类材料与无机晶体材料相比，不仅具有种类多和易于合成的特点，而且聚合物的非线性可以通过掺入生色团在外电场

极化下产生，这相对无机晶体而言，只能在无对称中心的晶体中来选择要广泛得多．同时有机聚合物易于制备成薄膜，与现有微电子学平面工艺兼容，可以在各种衬底材料上制备器件等优点，特别是利用有机聚合物制做多层膜叠加材料．

有机聚合物材料的非线性光学性质有多种来源，其中价带电子在光频电场作用下发生电子云畸变是其主要原因．含有离域π电子的有机聚合物材料具有大的二阶和三阶非线性极化率．离域π电子属于聚合物分子中不同原子所共有，原子核对其作用较弱，可以在分子链上移动，在光频电场的作用下，π电子云很容易在共轭面上移动而发生畸变，这是有机聚合物所以能够具有大的非线性光学效应的内在根源．有机聚合物非线性光学材料现有以下几种主要类型．

7.8.1 二阶非线性光学材料[97~99]

有机聚合物二阶非线性光学材料，必须是整体的非中心对称．此二阶非线性光学效应包括二次谐波发生(SHG)和线性电光效应．如何才能使有机聚合物具有二阶非线性光学效应，现有两种途径：其一是通过高分子合成的方法，将设计与合成的生色团作为侧链接枝到聚合物骨架中去，以构成有机聚合物倍频和电光材料；其二为主客体掺质的方法，这种主客体掺质体系，是由具有非线性活性生色团溶于聚合物主体所形的．为了使处于聚合物主体的活性生色团取向一致，使得聚合物材料具有整体的非中心对称，此可通过极化技术(polarizing)来实现．

有机极化聚合物的非线性光学性质是在电场作用下的分子极化所形成的，但由于热运动会引起分子取向松弛(弛豫)，而导致非线性衰减，严重地影响器件性能．聚合物材料能保持的取向稳定性最高温度一般都在该材料的玻璃化温度(T_g)左右，因此作为主体聚合物材料的玻璃化温度(T_g)是人们在选择作为主体聚合物材料的重要指标．另外，一般情况下聚合物材料的折射率随温度而变化(dn/dT)，这是因为有机聚合物具有较大的体积膨胀系数

的缘故．基于上述原因，近些年来不少科学家都在寻找热稳定性好的聚合物作为极化聚合物的主体材料．新近研究结果表明，采用聚酰亚胺(polyimide，简称 PI)作为极化聚合物的主体(基体)是一个突破．聚酰亚胺(PI)具有优良的耐热性能，dn/dT 变化小以及具有较优良的电学性能和机械性能，玻璃化温度(T_g)可达250℃，并可通过共价键方式将生色团接枝于高分子主链上．可较好地解决了聚合物极化弛豫与生色团均匀分布问题．同时聚酰亚胺极化聚合物在光通讯频率下的吸收和散射，也可通过调整分子结构来减少．当前如果能找到合适的具有较大的电光系数，又具有优良的热稳定的生色团，并以适当方式嫁接于聚酰亚胺(PI)主体上，则大有可能得到既具有较大数值的电光系数，又具有优良的热稳定性能的电光极化聚合物材料，这样就可使聚酰亚胺基二阶非线性光学材料走向实用化了．

7.8.2 三阶非线性光学材料[100,101]

三阶非线性极化率(χ^3)是一个四阶张量，这是所有材料都存在的性质，不受其对称性的限制．三阶非线性主要用于全光信息处理、全光开关、光计算、光通讯等方面．这就要求材料不仅有大的三阶非线性光学系数，而且还应具有极快的响应速度．

具有共轭链的聚合物，实验证明，它具有大的三阶非线性极化率和超快的响应时间，这些特性可随着主链和侧链的变化而改变，在这些聚合物中最典型的是聚乙炔、聚二炔、聚二乙炔等．

具有二维 π 电子体系的酞菁、亚酞菁、卟啉等金属有机化合物均具有大的三阶非线性极化率(χ^3)和快的响应时间(ps)．

具有三维电子共轭体系的 C_{60} 等富勒烯及其衍生物也具有较大的非线性极化率和较快的非线性光学响应．

当前，从总的研究情况来看，有机聚合物三阶非线性光学材料的研究，不如有机聚合物二阶非线性光学材料那样广泛与深入．

7.8.3 非线性吸收材料[91,97]

近些年来，人们对光限制器(Optical limiting devices)材料的研究与开发备受重视，它可用于高强度激光下对光学传感器和人眼睛的保护．光限制效应的机理涉及聚合物或配合物的饱和吸收和反饱和吸收，饱和吸收主要被应用于压缩激光脉冲，反饱和吸收主要被用于激光限制器．所谓反饱和吸收是指材料的吸收系数随入射光强增加而增大的吸收现象．给定一有机材料，当激光波长满足激发态吸收截面大于基态吸收截面时，就有可能出现反饱和吸收现象．典型的反饱和吸收材料有一些富勒烯(如 C_{60}，C_{70})及其衍生物、酞菁和卟啉配合物和一些无机簇状化合物、液晶等．

7.8.4 光折变聚合物材料[102]

光折变效应(photorefraction effecct)被定义为由于光学非线性材料受到光辐射，引起内部电荷重新分布，形成内部空间电荷场，并通过电光效应引起材料的折射率的改变．这种效应是 20 世纪 60 年代中期由 Ashkin 等在研究倍频晶体时发现的．人们对其本质的认识过程，从开始的“光损伤”到光致折射率改变效应经历了 30 多年的研究．先后发现了一批又一批无机光折变晶体材料，从铁电晶体和非铁电氧化物晶体到半导体晶体、量子阱晶体以及电光陶瓷多晶材料等．随着对光折变机理认识的日益深入和新材料的不断发现，人们先后对光折变材料进行了多方面的应用研究，诸如：相位共轭、实时全息术、干涉测量、光放大、光学图像处理等．

直到 20 世纪 90 年代初，对光折变材料的研究多集中在无机晶体方面，尤其是多集中无机电光晶体方面．随后，随着人们对有机聚合物研究得逐步深入，发现有机聚合物具有优异的光折变效应，加之相对于无机和有机晶体而言，有机聚合物材料掺质改性和人为设计都比较容易，而且聚合物较易于制备成各种结构，如薄膜结构、多层膜叠加形成的体块材料等．同时有机聚合物的非线性

可以通过掺入非线性活性生色团在外加电场极化下产生．正因为有机聚合物具有上述这些优点，从 20 世纪 90 年代初到现在，一直是受到人们关注的研究课题，发现了多种光折变聚合物材料．

光折变聚合物的分类，在形式上同二阶非线性光学聚合物一样，大体上可分为两种体系，一种是主客体系，又称掺质(杂)型聚合物，这种类型的聚合物，根据基(主)体的种类不同，又可分为以光学非线性生色团聚合物为基体，以载流子输运体聚合物为基体、以惰性聚合物为基体三种形式．这种主客体系是以聚合物为基体，向其中掺入能产生光折变效应的各种功能小分子，此种小分子为客体，称为掺质(杂质)；另一种为主链侧链体系，此种类型的聚合物是把各种功能小分子作为侧链全部接(嫁接)枝在某一聚合物的主链上，此可通过化学反应来完成．

1999 年 Hiroshi Ono[103,104]报道了一种新的光折变聚合物系统，它集聚合物与液晶于一身，即所谓低摩尔质量与高摩尔质量液晶的混合物．他所采用的低摩尔质量向列液晶，作为非线性生色团．高摩尔质量的液晶是一种边链液晶聚合物作为电荷输运体，同时还掺入少量的 C_{60}. 研究结果表明光栅间距在 1.1～3.2μm 范围内，具有非常好的光折变效应．

参 考 文 献

[1] Gautam R. Desiraju, Crystal Engineering—The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989

[2] Arend H, Hulliger J. Crystal Growth in Science and Technology. New York, London; Plenum Press, Published in Cooperation with NATO Scientific Affairs Division 1989

[3] 邢其毅等. 基础有机化学. 北京：高等教育出版社，1983

[4] Andrew streitwieser, Clayton JR Heathcock H. Introduction to Organic chemisty macmillan publishing (0) Inc, New York, 1981

[5] Singh S Appl. Phys.. Lett. 1970(17):292

[6] Hansch J, W, et al . Phys, Rev Lett. 1976(34):1170

[7] Saiken S, et al. Appl. Opt. 1979, 18(2):93

[8] 黄祯启. 中山大学学报. 1983(33):193

[9] 王福临. 人工晶体. 1983(12):155
[10] 林景臻、陈建中等. 人工晶体. 1986(15):118
[11] 林景臻、关铁堂等,人工晶体. 1989(18):53
[12] Wang Y, YuXL, Sund L, et al. Cryst, Res. Technol. ,2001,36(4~5):441
[13] Su Jing, Yu Xi-Ling, et al. J Synthetic Crystals. 2003,32(2):120
[14] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo. springer-verlag. 1991
[15] Levine B F, Bethea C G. Appl, Phys. Lett.. 1972(20):272
[16] Bokut B V, et al. J. Appl, Spectrosc. 1967(7):425
[17] Dunning, F B et al. Opt. Commun. 1973(7):181
[18] Kato K. Opt. Quantum Electron. 1976(8):261
[19] Wang Yan, Yu Xi-Ling, et al. J. Synthetic Crystats. 2000,29(2):188~195
[20] Schuler L et al. Opt. Commun. 1982(43):157
[21] Kurtz S K. J. Appl. Phys. 1968,8(39):3798
[22] Chemla D S. Opt. Commun. 1976(4):18
[23] Order J L. J. Chem. Phys.. 1977,6(66):2664
[24] Order J L. J, Opt. Commun. 1975,2(15):258
[25] 苏根博、李征东等. 人工晶体. 1983,12(4):219
[26] 许东等. 化学学报. 1983,41(6):570
[27] Fimerl D, et al. IEEE. J. 1989(QE-25):199
[28] Yokotani A et al. Appl. Phys. Lett. 1989(55):2692
[29] 闵乃本主编. 探索新晶体. 长沙:湖南科学技术出版社,1998
[30] Kurtz S K. Perry T T. J. Appl. Phys.. 1968,39(8):3798
[31] Zyss J, Berthier G. J Chem Phys.. 1982,77(7):3635
[32] Banerle D. Phys Stat. Sol. (A).. 1977(42):K119~121
[33] Halbout J M. IEEE J. Quant. Electron. 1979(QE-15):1176~1180
[34] Morrell J A, et al. J. Chemphys. 1979(71):5063
[35] Kato K. IEEE. 1980(QE-16):810~811
[36] Kato K. 应用物理. 1983,52(8):681~682
[37] William R, et al.. Appl. Phys. Lett. 1984,44(1):25
[38] Rosker M J, Tang C T. Materials Sciences Center Cornell NY: University Itheca, (1985):14853
[39] 黄炳荣、贺友平、苏根博等. 人工晶体. 1986,15(2):85
[40] Roskes M J, Cheng K, Tang C T. IEEE. J. 1985(QE-21):1600
[41] Bauerle K, Betzler K, et al. Phys. Status Solidi A.. 1977(42):K119
[42] Donaldson W R, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1984(44):25

[43] Betzler K Hesse H, P Loos. J. Mal . Struct. 1978(47):393
[44] Davydov B F, et al. J ETP lett. 1970(12):16
[45] Chemla D S, Oudar J L ,Jerphagonon. J. Phys Rev B. 1975,(12):4535
[46] Oudar J L,Chemla D S. Opt. Commun. 1975(13):164
[47] Zyss J,Chemla D S ,Nicoued J F. J Chem Phys.. 1981(74):4800
[48] Nicoud J F, Twieg R J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. 1989(1):227～296
[49] Messier J, Kajzar F, Prasad P. Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics Dordrecht/Boston/London:Kluwer Academic Publishers, 1991
[50] Southgate P O Hall D S. Appl Phys Lett. 1971 18(10):456
[51] Stevenson J L, Skapski A C. J. Phys 1972 (C5):L233
[52] Kalymnios D, J. Phys.. 1972 (D. 5):667
[53] Ayers S, Fakto M M, et al. J. Mater. Sci.. 1972(7):31
[54] Stevenson J L. J. Phys.. 1973(D6):L13
[55] Kato K. IEEE. J. 1980(QE-16):1288
[56] Davydov B I, Zolin V F, et al. Opt Spectrosc (USSR). 1975(39):403
[57] Davydov B I, Koreneva L G, et al. Radio Eng . Electron Phys. 1974,19(6): 130
[58] Ouder J L, Hierle R. J. Appl Phys. 1977(48):2699
[59] Rosker M J, Tang C L. IEEE. J. 1984(QE-20):334
[60] Koreneva L G, Zalin F V, Davydov B I. Molecular Crystals, in Nonlinear Optics,Nauka,Moscow, 1975
[61] Levine B F,Bethea C G, et al. J. Appl. Phys. 1979 50(4):2523
[62] Lipscomb G F, Garito A F, Narang R S. Appl ,Phys, Lett. 1981, 38(9): 663 J. Chem Phys. 1981,75(3):1509
[63] Sasaki K, Kimoshita T, et al. Appl. Phys. Lett. 1984,45(4):333
[64] Singer K D, Lalama S L, et al.. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystal. 1987:437～468
[65] Levine B F, Bethea C G, Thurmond C D, et al.. J . Appl Phys. 1979(50): 2523
[66] Twieg R J, Tain K Acs. Symp. Ser. 1983(233):57
[67] Baumert J C, Twieg R T, et al. Appl. Phys. Lett. 1987,51(19):1484
[68] Kerkoc P, Zgonik M. et al. Appl. Phys. Lett. 1989,54(21):2062
[69] 曹阳、钟学军、张红武等. 人工晶体学报. 1990,19(3):183～187
[70] J. D. Bierlein,L. K. Cheng,Y. Wang ,W. Tam ,Appl. Phys,Lett.. 1990,56 (5):29

[71] 林景臻等. 人工晶体学报. 1993,22(4):313
[72] Zyss J, Nicoud J F, Coquillay M J. Chem Phys.. 1984,81(9):4160
[73] 贺友平、苏根博、吴柏昌. 人工晶体学报. 1991 20(3~4):284
[74] Abel-Halin H. et al. J. Phys. Chem.. 1986(90):5654
[75] 张惠芳、郭秀英、魏永金等. 人工晶体学报. 1991 20(1):8~12
[76] Davydov. Sov. J. Quant . Electron. 1997(7):129
[77] 张囡、袁多荣、陶绪堂等. 人工晶体学报. 1993,22(3):258~263
[78] Chemla D S, Zyss J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Orlando, FL, Academic Press. INC, 1987
[79] 林景臻、焦泽明. 人工晶体学报. 1994 23(1):20~23
[80] 赵波、吴芸、孙真荣等. 物理学报. 2000,49(4):730
[81] Setsuo K, Masao H, Acta Cryst.. 1971(B17):2412
[82] 李宋贤等. 人工晶体. 1986 15(3):168
[83] 陈建中、李宋贤等. 人工晶体学报. 1993,22(1):51~58
[84] 李宋贤、董美斌、陈建中等. 人工晶体学报. 1989,18(2):123~129
[85] Sigelle M, Hierle R. J. Appl. Phys.. 1981(52):4199
[86] Kurtz S K, Jerphagnon J, Choy M M. Nonlinear Dielectric Susceptibilities in Landolt-Bornstein, Group 3, 11, Springer, Berlin, Heidelberg, 1979. 671~743
[87] Zyss J, Ledoux I, et al. IEEE. J. 1985(QE-21):1286
[88] 李征东、苏根博. 人工晶体学报. 1991,20(3,4):283
[89] 申泮文、郑吉民、张东等. 人工晶体学报. 1992,21(3):280~285
[90] 苏根博、李征东等. 人工晶体学报. 1992,21(1):1~4
[91] 左景林、游效曾. 科学通报. 2000,45(14):1457
[92] 邢光彩等. 中国激光. 1987,14(5):302
[93] 陶绪堂等. 科学通报. 1987(16):1234~1237
[94] 袁多荣、张囡、陶绪堂等. 人工晶体学报. 1989,18(4):267
[95] 王希敏、傅利、张克从. 人工晶体学报. 1990,19(4):269~277
[96] Hong Zhang ,Ximin Wang, et al J, Am Chem Soc. 1996(118):71821
[97] 叶佩弦、司金海. 物理. 2000,29(6):344
[98] 隋郁、印杰、郭晓霞. 功能材料. 2000,31(1):5
[99] Bloemberg N J. Nonlinear Optical Phys. and mateirals. 1996(5):1
[100] 梁志坚、唐福龙、孙真荣等. 物理学报. 2000,49(2):252
[101] 肖万能、李润华、巢晖等. 物理学报. 2000,49(6):1086
[102] 袁保红、孙秀冬、姜永远等. 物理学进展. 2000,20(2):169
[103] Ono H, Kawatsuki N. J, Appl. Phys. 1999,85(5):2482~2487
[104] Ono H, Kawatsuki N, Opt Lett. 1999,24(3):130~132

第八章　激光自倍频晶体

激光自倍频晶体是一种既能用来发射激光又能对其所发射的激光自身进行倍频的复合功能的晶体材料，可用来制造体积小、重量轻、结构简单紧凑、全固化、三基色小型激光器，期望此种类型的晶体材料能在高科技领域中发挥积极的作用．

研制激光自倍频晶体材料，首先要优选出能作为激光基质的倍频晶体，然后再能够掺入适当的激活离子，使其不仅能够发射激光，而且自身能够实现自倍频激光输出，但这种激光自倍频效应，不能把它理解为激光效应与倍频效应的简单加合，而应是基频光产生与倍频光的转换相互作用而又相互制约的结果．

自 20 世纪 60 年代末期，人们对这种复合功能的晶体，就开展了探索性研究，几十年来，科学家们通过不懈的探讨，现已找到了几种晶体能够实现激光自倍频运转，但作为一种新型功能晶体材料来应用，还存在着这样或那样的问题，有待进一步研究解决．现仅就激光自倍频晶体研究的概况，简要地加以阐述．

§8.1　Nd：Mg：$LiNbO_3$ 晶体

早在 1969 年 Johnson 等[1]在 LN 晶体中掺入激活离子铥(Tm^{3+})，成功地实现了激光自倍频运转，从此以后，便开辟了激光自倍频晶体这一新的研究领域．随后，Dmitriev 等[2]在 LN 晶体中掺入激活离子钕(Nd^{3+})，用氙光灯泵浦，实现了激光自倍频运转，但由于这种 Nd：LN 复合功能晶体的光学均匀性差，激光损伤阈值低，转换效率低等，因而未能达到实用要求．20 世纪 80 年代初通过向 LN 晶体中高掺 MgO 的方法[3]部分地解决了晶体的光折变问题，提高了 LN 晶体激光损伤阈值，因而在国内外重新掀

起了对双掺质 Nd：Mg：LN 晶体生长及其器件的研究兴趣．

8.1.1 Nd：Mg：LN 晶体生长[4]

所用的 Li_2CO_3，Nb_2O_5，MgO 和 Nd_2O_3 均为高纯化学试剂．掺质 MgO 量约为 5mol％左右，掺质 Nd_2O_3 量为 0.25～1.2mol％，以 Pt 坩埚盛料，采用熔体提拉法技术生长晶体，为了提高晶体的光学质量，保证掺质 Mg，Nd 在晶体中均匀分布，晶体要在平坦的固-液界面下生长，生长体系的温度梯度分布、晶体生长速度和晶体的旋转速度要作合理的配合，径向温场要均匀对称，热轴心与机械轴心要相互重合等精密的生长工艺技术．

8.1.2 Nd：Mg：LN 晶体的主要性质[4,5]

Nd：Mg：LN 晶体与纯 LN 晶体相比，晶体结构无显著的变化．

晶体对称性：点群：C_{3v}-3m；　空间群：C_{3v}^6-$R3c$.

透光波段：450～2600nm，但在此波段中有 7 个吸收峰，其中最主要的吸收峰位于 500～840nm 波段内．不同掺质 Nd 浓度的 Nd：Mg：LN 晶体的主要吸收峰波长相差在±1nm 左右，可以忽略不计.

晶体的双折射率梯度：10^{-6}～10^{-5}数量级.

晶体的光折变阈值：>4×10^5(Ar 离子激光)，

>10^8(Nd：YAG 激光).

晶体相位匹配角：70°51′(在 21℃)～72.5°(Ⅰ类).

晶体相位匹配温度：

$Nd_{0.01}Mg_{0.05}(LN)_{0.95}$：$T_{pm}$=103℃(1064nm)，

$Nd_{0.01}Mg_{0.075}(LN)_{0.925}$：$T_{pm}$=42℃(1064nm).

晶体的自倍频性质：Nd：Mg：LN 作为激活自倍频介质，仍为四能级系统，其基波输出与泵浦强度成正比．二次谐波与基波功率的平方成正比．在室温下(T＝26±1℃)，采用闪光灯泵浦(泵浦阈值能量为 4.8J/shot)，Nd：Mg：LN 晶体自倍频激光器

的绿光输出能量列入表 8.1 中.

表 8.1 Nd : Mg : LN 晶体自倍频激光器绿光输出能量[5]

泵浦能量/(J/shot)	10.1	12.5	15.1	18	21.1	24.5	28	32
输出能量/(μJ/shot)	12.8	44	47	84	160	240	282	400

8.1.3 Nd : Mg : LN 晶体的主要用途

这种晶体可用来制造小型发绿光的激光器,但由于此种晶体具有光折变效应,加之二次谐波输出功率很低等原因,而未能广泛地获得应用.

§8.2 NYAB 晶体[6~16]

1981 年 Dorozhkin 等[6]研制成功了 NYAB〔$Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$〕晶体,并采用闪光灯泵浦而获得了从 1.53μm 到 0.66μm 激光自倍频输出. 但由于 Nd^{3+} 离子对 0.53μm 波长的吸收未能实现从 1.064μm 到 0.532μm 激光自倍频输出. 1986 年陆宝生等[7]通过对 Nd^{3+}/Y^{3+} 离子不同摩尔(mol)比的 $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ 晶体粉末样品的倍频效应测量,找到了产生从 1.064μm 到 0.532μm 波长的激光自倍频效应的最佳化 Nd^{3+} 离子浓度值,并用这种最佳化的浓度值,采用高温溶液法生长了 NYAB 晶体,在实验室实现了激光自倍频运转,并研制出首台染料激光泵浦的 NYAB 绿色激光器,用 40mJ 的脉冲染料激光作泵浦源,输出了 2.5mJ 绿光. 1988 年江爱栋等[12]采用高温溶液法生长了 NYAB 晶体,研制出闪光灯泵浦的 NYAB 微小型激光器,随后又使用了激光二极管(LD)泵浦 NYAB 晶体,获得了不同输出水平的连续绿光输出. 当 LD 泵浦 NYAB 激光器在泵浦功率为 400mW 时,可获得的最大功率为 70mW 的自倍频绿光输出,转换效率为 17.5%,这些研究成果,在当时均属于国际的先进技术水平.

NYAB 晶体难以商品化的主要原因,在于不易生长出高光学

质量的单晶体．NYAB 晶体可视为四硼酸铝钇［$YAl_3(BO_3)_4$］（简称 YAB）和四硼酸铝钕［$NdAl_3(BO_3)_4$］（简称 NAB）的复合晶体．NYAB 晶体也可以看作是 YAB 与 NAB 非完全均匀的固溶体，而具有 YAB 和 NAB 混晶成分．YAB 晶体是一种非线性光学晶体，它属于三方晶系，而 NAB 晶体是一种自激活激光晶体，它属于单斜晶系．当 YAB 晶体的 Y^{3+} 离子被 Nd^{3+} 离子部分的取代后，可形成 NYAB 晶体，从原理上来讲，NYAB 晶体应具有激光晶体和倍频晶体的双重性质，只要能使激光输出方向和倍频光相位匹配方向一致，就应能实现激光自倍频的复合功能．

由于 YAB 与 NAB 这两种晶体在结构上存在着显著的差异，当 NYAB 晶体生长过程中，易于形成自身的结构缺陷，诸如：位错、应力带、包裹体、嵌镶结构等缺陷，因而难于生长出高光学质量的 NYAB 单晶体；加之 NYAB 晶体在 0.53μm 倍频光输出处（以 1.064μm 为基频光）有较强的光吸收．正因为 NYAB 晶体存在着这些本征的内在缺陷，而很难批量地生长出优质较大尺寸的单晶体，从而限制了它作为商品而批量的销售，大大地削弱了 NYAB 晶体作为激光自倍频晶体材料的应用．

8.2.1 NYAB 晶体结构

NYAB 晶体属于三方晶系，点群为 D_3-32，空间群为 D_3^7-$R32$，晶胞参数为 $a=b=9.293$ Å，$c=7.245$ Å，Nd^{3+} 格位的点群为 D_{32}，$Z=4$. 三价钕离子（Nd^{3+}）取代 Y 的位置，BO_3 基团的共轭 π 电子既对这种晶体的非线性光学系数作出重要贡献，又提供给 Nd^{3+} 离子以较强的奇晶格场分量和 Nd^{3+} 离子配位体电荷分布对圆柱形对称性的较大偏离，从而产生较强的辐射跃迁，这是 NYAB 晶体具有特别大的 $^4F_{\frac{3}{2}}-{}^4I_{\frac{11}{2}}$ 跃迁截面的重要微观机制．另一方面，NYAB 晶体偶晶格场分量较弱，使 Nd^{3+} 离子之间的相互作用减弱，这不但降低了浓度淬灭效应，还使泵浦区的能量不至于显著地传给非泵浦区．由于 NYAB 晶体具有这些优异的性质，促成了它具有较优良的激光自倍频效应．

8.2.2 NYAB 晶体生长

NYAB 晶体属于非同成分熔化化合物，因此，不宜采用熔体提拉法或熔体坩埚下降法来生长，通常采用高温溶液法来生长，这种生长方法最关键的一步就是要选择适宜的溶剂．人们常用的溶剂体系有 BaO-B_2O_3，BaO-B_2O_2-BaF_2，PbO-B_2O_3，$Li_2B_4O_7$-B_2O_3，K_2CO_3-MoO_3，$K_2Mo_3O_{10}$，$K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3，PbF_2-B_2O_3，$K_2Mo_3O_{10}$-Y_2O_3-B_2O_3，NaF-MoO_3 等．若选用 K_2CO_3-MoO_3 为溶剂体系时，原始的结晶原料为高纯的 Nd_2O_3，Y_2O_3，Al_2O_3，B_2O_3，K_2CO_3 和 MoO_3 等．

原料配比为$(Nd_2O_3+Y_2O_3):Al_2O_3:B_2O_3=1:3:4$，并按摩尔比称取相应重量，然后按溶质在溶液中浓度为 20%的比例称取 $K_2Mo_3O_{10}$，充分混合均匀后，装入铂金坩埚中，将生长炉温升至 1200℃左右，使原料熔融，为了使熔化充分，在高温下保持十几小时左右，然后用籽晶试探法，测定高温溶液的饱和点温度，待饱合点温度测定后，对溶液再进行过热处理，然后再将炉温降至比溶液饱和点温度稍高，缓慢的将籽晶放入溶液中，以每分钟适当的转速，使籽晶作均匀旋转，并以 0.5～3℃/d 的速率自动降温，直到晶体生长结束，生长周期约一个月左右时间，可生长出厘米级透明晶体．

8.2.3 NYAB 晶体的主要性质

Mohs 硬度：8.

密度：$3.75g/cm^3$.

化学稳定性：不潮解.

折射率：$n_o=1.7553$，$n_e=1.6869(\lambda=1.064\mu m)$，
$n_o=1.7808$，$n_e=1.7075(\lambda=0.532\mu m)$.

相位匹配角：Ⅰ型：32°54′；30°50′；Ⅱ型 51°2′；45°38′.

倍频系数：$d_{11}=3.9d_{36}(KDP)=1.52\times10^{-12}m/V$.

有效倍频系数：Ⅰ型：$d_{eff}=1.43pm/V=1.43\times10^{-12}m/V$，
Ⅱ型：$d_{eff}=0.67pm/V=0.67\times10^{-12}m/V$.

$^4F_{\frac{3}{2}}$的荧光寿命 50μs.

脉冲持续时间：100ns.

1.062μm 荧光线宽为 $18cm^{-1}$.

振荡阈值：78mJ.

激光能量输出：3mJ.

发射截面($\times 10^{-19}cm^2$)：1.06μm：10，1.320μm：2.

离散角：41.3mrad.

线性吸收系数(cm^{-1}，$\chi = 0.04$)：1.39（0.532μm），6.82（1.062μm）.

吸收带：804±3nm.

激光晶体存在着一定的激活掺质离子的适当位置，一般的非线性光学晶体不具有这样的适当位置，然而 NYAB 晶体具备了掺质 Nd^{3+}的适当位置，且不存在任何明显的晶格扭曲．NYAB 晶体具有很好的物理与化学性质，它的非线性光学系数高，且具有很大的发射截面，不解理，能在强光照射下不易产生色心，能耐强酸、强碱．它能很好的把激光工作物质和非线性光学晶体合为一体，具有同时输出基频光（1.32μm 和 1.06μm）和倍频光（0.66μm 和 0.53μm）双波长的激光特性，它是一种较理想的自倍频激光晶体．

8.2.4 NYAB 晶体的主要用途

激光二极管泵浦用 NYAB 晶体制成的激光器可发射出波长为 0.53μm 的绿色激光．当用 370mW 的泵浦功率，激励尺寸为 3mm×3mm×5.7mm 的 NYAB 晶体棒，可获得 35mW 的 TEM_{00} 模绿色激光输出．输出波长为 0.53μm，总效率可达 9.5%.

激光二极管泵浦的自倍频激光器具有体积小、重量轻、结构简单紧凑，效率高、光学质量高等许多独特优点．在分析仪器、海底激光通信、光盘存储和医疗诊断等方面有较广泛的应用．

§8.3 Yb：YAB 晶体[17]

近年来，随着高性能二极管 lnGaAs 激光器的发展，以 Yb^{3+}

为掺质离子的激光晶体倍受人们的重视．Yb^{3+}激活离子的能级结构简单，其电子构型为 $4f^{12}$，只有一个基态$^2F_{5/2}$和一个激发态$^2F_{7/2}$，两者的能量间隔约为 10 000cm^{-1}，在晶体场作用下，能级产生分裂，形成准三能级的激光运转机制，没有上转换损耗．在室温下，Yb^{3+}仅有一个吸收带，主吸收峰在 996nm 处，能与 lnGaAs LD 有效耦合，在 1.03μm 处存在一个强荧光峰．Yb^{3+}与 Nd^{3+}相比，还具有较大的发射截面，高的热传导率，较易于生长出光学质量高的掺 Yb^{3+}晶体，而且没有浓度淬灭效应等．基于上述特点，LD 泵浦的 Yb^{3+}激光器在某些应用上优于 Nd^{3+}LD 激光器．

1974 年 Leonguk 等[18]测定与计算了 YAB 晶体的倍频系数，约为 KDP 晶体的 3.9 倍．1995 年 Aka 等[19]首次报道了采用自发成核法生长了 Yb：YAB[$Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$]单晶体，探讨了 Yb：YAB单晶体的适宜的生长条件，$K_2Mo_3O_{10}$是一种比较好的助熔剂．

8.3.1 Yb：YAB 晶体结构

Yb：YAB 晶体属于四硼酸盐化合物，这类晶体的发现始于 1962 年．Yb：YAB 晶体属于 $ReX_3(BO_3)_4$ 系列晶体中的一员，Re＝Y. La～Lu；X＝Al，Ga，Cr. 1963 年 Mills 报道[20]了这类晶体结构，其结构与天然矿物碳酸钙镁石[$CaMg_3(CO_3)_4$]类同．YAB 晶体的点群：D_3-32，空间群：D_3^7-$R32$. 晶胞参数：$a=b=$ 0.9288nm. $c=$0.7226nm. 构成 YAB 晶体结构基元，主要是 BO_3 三角形基团和 AlO_6 八面体基团，各个 BO_3 三角形基团通过 AlO_6 八面体连接，构成无限大的原子网络，Al 原子位于 AlO_6 八面体近中心处，而 Y 原子位于网络结构的间隙中．在晶胞中只有一个 BO_3 基团为正三角形，其他三个 BO_3 基团均偏离正三角形，而 AlO_6 八面体为畸变的八面体，这些畸变的八面体导致晶体为非中心对称，平面 BO_3 基团导致晶体具有较大的非线性光学系数．

8.3.2 Yb：YAB 晶体生长[21]

Yb：YAB 晶体为非同成分熔融化合物，只能采用高温溶法(助熔法)生长单晶．

生长 Yb：YAB 单晶采用立式电阻加热炉，用顶端籽晶旋转缓慢降温法生长，原料为高纯的 Al_2O_3，B_2O_3，MoO_3，K_2CO_3，Y_2O_3 和 Yb_2O_3.

溶剂体系为

$$K_2CO_3+3MoO_3 \longrightarrow K_2Mo_3O_{10}+CO_2\uparrow.$$

晶体生长体系为

$$xYb_2O_3+(1-x)Y_2O_3+3Al_2O_3+4B_2O_3 \longrightarrow 2Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4.$$

将按一定比例严格称量配制好的原料放入 Pt 坩埚中，升温到 1100℃化料，恒温一段时间，然后降温至溶液饱和点温度附近，用籽晶试探法测定溶液饱和点温度，升温至饱和点温度以上 100℃，进行过热处理，恒温 12h，降温到饱和点温度以上 10～15℃，下入沿 c 轴方向生长的籽晶，将温度迅速降至饱和点以上 1～2℃，恒温一段时间，旋转籽晶降温，以 1～2℃/d 平均速度降温，晶转速度为 25r/min，生长周期为 45～50d 左右，可获得较大透明度的厘米级的 Yb：YAB 单晶．

8.3.3 Yb：YAB 晶体的主要性质[22]

折射率：利用 V 棱镜法和由 Hg，Na，H，He 灯发出的 7 条谱线，测定的 Yb：YAB 晶体的折射率列入表 8.2 中．

表 8.2 Yb：YAB 晶体的折射率[21]

波长/μm	n_o(exp)	n_o/cal	n_e(exp)	n_e/cal
0.70625	1.76912	1.76986	1.69705	1.69698
0.65628	1.77149	1.77180	1.69962	1.69867
0.58930	1.77367	1.77446	1.70088	1.70187
0.54607	1.77699	1.77630	1.70478	1.70437
0.48631	1.78117	1.77958	1.70996	1.70485
0.43584	1.78457	1.78540	1.72248	1.71119
0.40464	1.80158	1.80152	1.71889	1.72949

折射率色散公式如下：

o 光：　　$n_o^2=a+b/(\lambda^2-c)-d\lambda^2$,

e 光：　　$n_e^2=a+b/(\lambda^2-c)-d\lambda^2/(e-\lambda^2)$,

拟合出的折射率拟合参数，列入表 8.3.

表 8.3　折射率拟合参数[21]

	a	b	c	d	e
o 光	3.17364	0.0012763	0.14902	0.090334	—
e 光	2.67159	0.17522	−13.88610	0.16640	0.07527

由以上结果计算出相位匹配角度

$$\theta_{pm}(\mathrm{I})=34°12',\theta_{pm}(\mathrm{II})=46°38',$$

实测

$$\theta_{pm}(\mathrm{I})=34°38'.$$

光谱性质：Yb：YAB 晶体存在两个吸收峰，主峰在 976nm 处，半峰宽为 25nm，对应于 Yb^{3+} 的 $^2F_{\frac{5}{2}}\rightarrow{}^2F_{\frac{7}{2}}$ 的跃迁，能与InGaAs激光二极管泵浦有效耦合.

Yb：YAB 晶体在 1.03μm 和 1.04μm 处各存在一荧光峰，1.03μm 处为主荧光峰，其荧光寿命约为 1.397ms.

Yb：YAB 晶体的 c 向热膨胀系数比 a 方向的大. 在 298K 至 573K 测量范围内，Yb：YAB 晶体的平均热膨胀系数分别为 9.4×10^{-6}/K 和 2.8×10^{-6}/K.

采用 LD 泵浦，以输入功率 1.6W 时，晶体调谐范围为 33nm，大致在 513.0～545.8nm 之间. 当入射光泵浦能量为 11W 时，得到了 4.3W 的基频光(1040nm)激光输出，斜效率为 48%. 当入射光泵浦能量为 11W 时，可获得最大输出自倍频绿光达到 1.1W，斜效率为 15%，总能量转换为 10%. 这是当前国际上自倍频激光输出的很好的水平.

8.3.4　Yb：YAB 晶体的主要用途

Yb：YAB 晶体可用来制造 lnGaAs LD 泵浦的小型激光器，

有希望发展成单频 Yb：YAB 微片激光器，当前存在的问题是如何采用新工艺新技术批量地生长出高光学质量大块的 Yb：YAB 晶体，以便促成 Yb：YAB 晶体走向商业化的道路．

§8.4 Nd：YCOB 和 Cr：Nd：YCOB 晶体

YCOB[$YCa_4O(BO_3)_3$]晶体是一新型稀土钙氧硼酸盐化合物 $ReCa_4O(BO_3)_3$($Re=La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}$ 等)晶体系列中的一员，由于 YCOB 晶体具有大的非线性光学系数，宽的透光波段，高的激光损伤阈值，而且具有一致熔融的特性，作为非线性光学晶体材料，倍受人们的关注．Y^{3+} 离子半径同 Nd^{3+} 离子的大小相近，当 YCOB 晶体中的 Y^{3+} 离子部分的被 Nd^{3+} 所取代后，即变成 $Nd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$(Nd：YCOB)激光自倍频晶体．将过渡金属离子 Cr^{3+} 掺入 Nd：YCOB 晶体中即变成双掺敏化 Cr：Nd：YCOB自倍频晶体，现分别加以阐述．

8.4.1 Nd：YCOB 晶体[23~28]

1. Nd：YCOB 晶体生长　YCOB 为一致熔融化合物，具有一定的熔点，因此此种晶体既可采用熔体提拉法又可采用熔体坩埚下降法来生长晶体．当前人们一般地多采用熔体提拉法生长 Nd：YCOB晶体．

熔体提拉法生长 Nd：YCOB 单晶，可采用 DJL-400 型单晶炉进行生长操作，控温精度为 0.001mV，最低拉速为 0.1mm/h，最高转速为 100rpm，爬行量为近于零．加热设备为 KPF30-2.5 型可控硅中频电源装置，加热频率可达 2.5kHz. YCOB 晶体的熔点为 1510℃，采用 Pt 坩埚盛料，可以在大气氛中生长晶体，但 Pt 的熔点高于 YCOB 晶体熔点不足 300℃，生长较大尺寸的晶体时，坩埚作为发热体温度较高，变形大，不易保持生长条件的恒定，对温度控制有较高要求．故生长 Nd：YCOB 晶体时，一般采用熔点高的铱(lr)坩埚盛料，但铱在氧氢气氛中氧化，故在晶体生长时需

要抽真空并注入保护气体(Ar 气或高纯 N_2 气).

原料采用高纯 $Y_2O_3(Nd_2O_3)$,$CaCO_3$ 和 B_2O_3 试剂. 根据化学计量比称取原料,然后混合均匀、压料、烧结后化料. 待熔体均匀后,按照预先拟定的提拉法生长晶体程序下种、生长、收颈、放肩、等径提拉,使晶体生长到适当长度后提出熔体液面,再按设定程序降温,待炉温冷至室温时取出晶体.

晶体生长是一种复杂的物理化学反应过程,各种因素都会影响晶体生长质量,诸如:原料的纯度、配料时的周围环境、控温精度、籽晶质量、温场及其梯度和晶体生长参数(转速、提拉速度等). 在综合考虑到各种影响因素后,再按照提拉法晶体生长原理与其规律,可生长出高光学质量和较大尺寸的 Nd:YCOB 晶体.

2. **Nd:YCOB 晶体的主要性质** Nd:YCOB 晶体结构、透光波段、物理性质、非线性光学性质与纯 YCOB 晶体的相比,均无显著的差异.

在 YCOB 晶体中掺入 Nd^{3+} 离子的目的是为了将此晶体转变为激光自倍晶体,以便开发出具有实用价值的新型自倍频激光晶体材料.

由 Nd:YCOB 晶体的透射光谱可知,该晶体最大的两个吸收峰为 594.4nm 和 812.0nm,可以选用输出波长为 594.4nm 的染料激光为泵浦光源,另一个吸收峰适合于半导体激光进行抽运. 采用泵浦波长 $\lambda_p=594.4$nm 的染料激光泵浦钕(Nd)浓度为 8% 原子比、尚未镀膜的 Nd:YCOB 晶体,泵浦阈值能量小于 2mJ,绿光输出能量最大为 1.03mJ. 能量转换效率约为 3.3%.

Nd:YCOB 晶体对称性很低(点群:Cs-m),激光自倍频性能与晶体方向之间存在着复杂的关系,因此确定 Nd:YCOB 晶体最佳化自倍频方向具有一定难度. 晶体的自倍频性质涉及到基频光与倍频光两方面的因素,两者兼顾才能获得最有效的自倍频光输出. 王正平在他的博士论文中首次研究了 Nd:YCOB 晶体自倍频性质的空间分布,并就此确定出最佳自倍频方向. 随后以钛宝石(Ti:Al_2O_3)激光器为泵浦源,测量了四块 Nd:YCOB 晶体的

自倍频性质．现将四块不同切向 Nd：YCOB 晶体的自倍频性质列入表 8.4 中．

表 8.4 不同切向 Nd：YCOB 晶体的自倍频性质[28]

切向	阈值/mW	最大输出功率/mW	最大光-光转换效率/%
(33°,9°)	95	5.4	0.64
(64.5°,33.5°)	17	19.5	2.23
(90°,33.6°)	<1	12.2	1.59
(113.2°,35.4°)	<1	33.5	4.86

从表 8.4 中可见，当($\theta=90°,\varphi=33.6°$)，(113.2°，35.4°)两块晶体的泵浦阈值均小于 1mW，达到了测试仪器所感应的极限值，实验证明(113.2°，35.4°)为 Nd：YCOB 晶体的最佳化自倍频方向．当输入泵浦功率为 690mW 时，自倍频输出达到 33.5mW，光-光转换效率为 4.86%．

若采用光纤耦合的大功率 LD 模块作为泵浦源，对 Nd：YCOB 晶体进行自倍频实验．当泵浦功率为 1W 时，可获得 8.7mW 绿光输出，泵浦阈值约为 380mW．

3. Nd：YCOB 晶体的主要用途　可用来制作中、小功率的自倍频激光器件．有希望在推动全固化三基色(红、绿、蓝色)激光器的进程中起到重要作用．

8.4.2 Cr：Nd：YCOB 晶体[29]

由于 Nd：YCOB 晶体对 LD 激光器 812nm 吸收峰较窄，对于激光光源要求较高，为了改善 Nd：YCOB 晶体的光谱吸收特征，观察光谱特性变化．将过渡金属离子 Cr^{3+} 掺入 Nd：YCOB 晶体中，以期提高晶体的自倍频性能．Nd^{3+}、Y^{3+} 均为正三价离子，当 Cr^{3+} 进入晶格后，由于要保持电价平衡，Cr^{3+} 离子不会发生变价情况．

Cr：Nd：YCOB 晶体与 YCOB 晶体一样是同成分熔融化合物，故可采用熔体提拉法在近化学计量比成分中生长晶体，为了生长掺 Cr 的原子分数 x 含量为 0.5%和掺 Nd 的原子分数 x 含量 8%的 YCOB 晶体．以高纯(4N)Cr_2O_3，Y_2O_3，Nd_2O_3，$CaCO_3$ 和

B_2O_3 为原料，按近化学计量比称取原料，将原料混合均匀，压块后放入 Pt 坩埚中，并置于管式炉中在 1200℃左右，灼烧 10h 以上，将烧结物的多晶料置于铱(lr)坩埚中．用 DJL-400 型单晶炉及控制柜来进行晶体生长操作，按设定的程序来进行晶体生长，可生长出较大尺寸的透明均匀、颜色与 Nd：YCOB 相近的 Cr：Nd：YCOB 单晶体．对晶体进行电子探针成分分析结果表明，晶体中 Nd^{3+} 的原子分数 x 平均含量为 4.5%，而 Cr^{3+} 离子含量甚小，只能证明晶体中含有痕量 Cr^{3+} 离子存在．

利用日立-340 分光光度计，测定了垂直于 b 方向切割的 Cr：Nd：YCOB 晶片的室温可见吸收光谱．从测量的 Cr：Nd：YCOB 晶体的室温吸收光谱和计算的 Cr：Nd：YCOB 晶体的光谱参数可以看出，Cr：Nd：YCOB 晶体 $^4F_{\frac{3}{2}}$ 能级的寿命不但比 Nd：YCOB晶体的 $^4F_{\frac{3}{2}}$ 能级的寿命大，而且 $^4F_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^4I_{\frac{9}{2}}$ 的荧光分支也比 Nd：YCOB 晶体的要大．此表明 Cr：Nd：YCOB 晶体更易于实现 $^4F_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^4I_{\frac{9}{2}}$ 通道的激光运转，反映出 Cr^{3+} 的敏化作用对亚稳态能级的影响，提高了亚稳态能级的寿命和 $^4F_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^4I_{\frac{9}{2}}$ 跃迁的发射率．这样有利于提高 Nd：YCOB 晶体自倍频绿光输出能量和自倍频转换效率，以 Cr^{3+} 为敏化离子存在着一定作用．

§8.5 Nd：GdCOB 和 Cr：Nd：GdCOB 晶体

当稀土钙氧硼酸盐化合物通式：$ReCa_4O(BO_3)_3$ 中 Re 为 Gd 原子时，就成为 $GdCa_4O(BO_3)_3$ 化合物简称 GdCOB.

8.5.1 Nd：GdCOB 晶体[30~36]

1997 年 Aka 等[30]首次报道了 $GdCa_4O(BO_3)_3$ 晶体生长和结构．随后，Iwai 等[31]报道了 GdCOB 晶体的非线性光学性质. Mougel 等[33]报道了 Nd：GdCOB 晶体的激光自倍频运转. Nd：GdCOB 晶体有三条主要的荧光发射谱线，即 1332nm，1062nm，936nm，其自倍频分别对应可见光波段的红、绿、蓝三基色光．目

前研究最多的就是1062nm⟶531nm激光自倍频绿光．以LD为泵浦源，当吸收泵浦功率为1.25W时，使Nd∶GdCOB晶体已获得了115mW的自倍频绿光．Auge[35]等以脉冲钛宝石($Ti:Al_2O_3$)激光器为泵浦源，实现了Nd∶GdCOB晶体的自倍频蓝光输出．

测定新型激光自倍频晶体的偏振吸收谱，对于选择泵浦光源、研究晶体的基频和倍频吸收特性具有重要作用．

Nd∶GdCOB晶体在主轴方向不同波长处的吸收系数α(cm^{-1})(掺质浓度6.5%)列入表8.5中．

表8.5 Nd∶GdCOB晶体在主轴方向不同波长处的吸收系数α(cm^{-1})[28]

波长/nm	$E//x$	$E//y$	$E//z$
530	0.807	0.624	1.296
588	1.962	1.547	2.269
738	1.280	0.898	4.180
794	0.651	0.572	2.451
811	1.546	1.046	1.924

由表8.5可知，在主轴方向的偏振吸收特性呈现出显著的各向异性，$E//z$最强，$E//x$次之，$E//y$最弱．Nd∶GdCOB晶体最强的荧光峰位于波长1062nm处，3个主轴荧光发射截面峰值为[32]

$$\sigma_x=1.3\times10^{-20}cm^2,\sigma_y=1.4\times10^{-20}cm^2,\sigma_z=2.8\times10^{-20}cm^2.$$

Nd∶GdCOB晶体的激光自倍频效果如下表所列[35,36]：

晶体	长度/mm	输入功率/mW	输出功率/mW	转换效率/%	泵浦源
Nd∶GdCOB	8	1250	115	9.2	连续LD
Nd∶GdCOB	7	1560	225	14.4	连续Ti宝石激光器

Nd∶GdCOB晶体可用来制作紧凑易调节小型自倍频激光器，其功能仅次于NYAB晶体．

8.5.2 Cr∶Nd∶GdCOB晶体[37,38]

LD泵浦的Nd∶GdCOB晶体的自倍频转换效率较低，但对

激光自倍频晶体而言，转换效率是一个重要的性能参数．现有两条途径可以提高转换效率，其一是增加激活离子 Nd^{3+} 浓度，但当 Nd^{3+} 浓度的原子分数 $x_{Nd}>15\%$，就会产生浓度淬灭现象．其二是在 Nd：GdCOB 晶体中掺入敏化离子．对 Nd^{3+} 离子而言，最常用的敏化离子是 Cr^{3+} 离子．

可采用 CRYSTALOX MCGS-3 高频加热单晶提拉炉提拉生长 Cr：Nd：GdCOB 晶体．所用的晶体原料均为高纯度．利用〈010〉方向的 GdCOB 晶体作为籽晶，晶体生长工艺技术同生长 Nd：GdCOB 晶体相似．由于是双掺质晶体生长，提拉速度要降低，Cr^{3+} 离子半径为 6.2nm，而 Gd^{3+} 离子半径为 9.4nm，根据晶体化学原理，当两种离子的半径相差超过 15%时，离子之间就很难发生取代，因此 Cr^{3+} 离子不易进入 GdCOB 晶体的 Gd^{3+} 格位，生长出的晶体内部包含有大量的 Cr_2O_3 绿色包裹体．当 Cr^{3+} 和 Nd^{3+} 离子共同掺入晶体时，Cr^{3+} 离子的分凝系数明显增大，即 Cr^{3+} 离子较易于进入晶体的格位，这可用体积补偿的协同效应来解释．通过控制晶体的拉速-晶体转速比（1/20～1/30）和晶体生长温度梯度，可以获得较大尺寸高光学质量的 Cr：Nd：GdYCOB 晶体．Cr：Nd：GdCOB 晶体在蓝紫外区比 Nd：GdCOB 晶体具有更强的吸收，适合于利用闪光灯泵浦．Cr(1%)：Nd(7%)：GdCOB 晶体有 7 个发射峰，最强的发射峰集中在 1060.7nm 处．Cr：Nd：GdCOB晶体的激发阈值能量为 0.9J 比 Nd：GdCOB 晶体（激发阈值为 1.0J）低，在 10J 的输入能量下自倍频绿光输出为 2.4mJ，而 Nd：GdCOB 在同样的输入能量下为 1.96mJ.

Cr：Nd：GdCOB 晶体的自倍频转换效率是 Nd：GdCOB 晶体的 1.25 倍，此说明 Cr^{3+} 离子有较强的敏化作用．

§8.6 Yb：YCOB 和 Yb：GdCOB 晶体[39～46]

Yb：YCOB 和 Yb：GdOB 晶体生长同生长 YCOB 和 GdCOB晶体无显著的差别．只是将适量的 Yb^{3+} 掺入 YCOB 和

GdCOB晶体中，均可采用熔体提拉法来生长此两种晶体．晶体的对称性仍为：点群：C_s-m，空间群：C_s^3-Cm.

Yb^{3+}离子作为激光自倍频晶体的激活离子，有其突出的优点，即Yb^{3+}仅在980nm附近有一较宽的吸收带，这一吸收带与InGaAs LD的发射波长相匹配，因此Yb：YCOB或Yb：GdCOB晶体可用InGaAs LD泵浦来发射自倍频激光输出，加之Yb^{3+}离子只有一个基态$2F_{\frac{5}{2}}$和一个激发态$2F_{\frac{7}{2}}$，不存在相邻近的更高能级，没有上转换或其他高激发态的吸收，正因为Yb^{3+}离子存在着上述这些独特的优点，人们便用来作为激光自倍频的激活离子．现将几种掺Yb^{3+}离子的激光自倍频晶体的性能列入表8.6中．

表8.6 几种掺Yb^{3+}激光自倍频晶体的性质比较

晶体	Yb：Mg：LN	Yb：YAB	Yb：YCOB	Yb：GdCOB
泵浦波长/nm	954/980	976	976	976
发射波长/nm	1063.9	1040～1060	1085	1043
吸收截面/$\times10^{-20}cm^2$	1.1(σ)	3.4	1.1	
发射截面/$\times10^{-20}cm^2$	0.57(π) 0.24(σ)	0.8	0.36	0.46
荧光寿命/ms	0.54	0.6	2.28	2.54
基频光功率/W	～0.2	4.3	0.446	3.2/4.7
斜效率	67%	48%	73%	81%
自倍频绿光功率/W	0.058	1.1		
LD→绿光转换效率	～7%	～10%		
调谐范围	1030～1070	1020～1090	1045～1090	1017～1086
参考文献	43	39	44	45

§8.7 Er：YCOB和Er：Yb：YCOB晶体[46]

Er：YCOB[Er：$YCa_4O(BO_3)_3$]和Er：Yb：YCOB[Er：Yb：$YCa_4O(BO_3)_3$]晶体的生长条件类似于Yb：YCOB和YCOB晶体．晶体原料：Y_2O_3，$CaCO_3$，B_2O_3，Er_2O_3和Yb_2O_3的纯

度均为 99.99%，按照 $Er_{0.04}Y_{0.96}Ca_4O(BO_3)_3$ 或 $Er_{0.02}Yb_{0.20}Y_{0.78}Ca_4O(BO_3)_3$ 化学式来称取，将配制的化合物研磨并混合均匀，压块，放入铂金(Pt)坩埚中，加热到 950℃约 6h，以除去 H_2O 气和 $CaCO_3$ 分解出的 CO_2 气体，然后加热到 1200℃，并保持 8～10h，制备出 Er：YCOB 和 Er：Yb：YCOB 多晶原料．将制备的多晶料放入铱(Ir)坩埚中，采用熔体提拉法来生长 Er：YCOB 和 Er：Yb：YCOB 晶体．所采用的单晶炉为射频加热单晶炉，无爬行，控温精度为±0.5℃，生长大气气氛为 N_2 或 Ar 气，利用优化的晶体生长程序，可生长出大尺寸梨状粉红色优质的 Er：YCOB 和 Er：Yb：YCOB 单晶体．

吸收光谱

Er：YCOB 晶体(*z* 向)：室温下在 300～1800nm 波段内，从 800⟶976nm 吸收强度很弱；在 1550nm 附近最强，在 1537nm 较 800nm 和 976nm 为强．4at%Er：YCOB 晶体在 796nm，976nm 和 1537nm 吸收系数分别为 $0.11cm^{-1}$、$0.32cm^{-1}$ 和 $1.65cm^{-1}$.

Er：Yb：YCOB 晶体(*y* 向)室温下在 400～1700nm 波段内，吸收强度在 800nm 是弱的，但是在 976nm 是很强的．2at%Er 和 20at%Yb：YCOB 晶体在 800nm，976nm 和 1537nm 的吸收系数分别为 $0.031cm^{-1}$、$9.9cm^{-1}$ 和 $0.75cm^{-1}$.

发射光谱

Er：YCOB 或 Er：Yb：YCOB 晶体室温下从 1400～1700nm 波段，最强发射峰处于 1537nm.

从 Er：YCOB 晶体的吸收谱和发射谱来看，Er：YCOB 晶体不适于用 InGaAs 或 AlGaAs 二极管泵浦，在 1550nm 处进行激光输出．

激光实验：因为 Er：YCOB 晶体在 800nm 和 976nm 具有低的吸收系数，和在 1537nm 有大的吸收系数，由 InGaAs LD 或 AlGaAs LD(λ=976nm) 泵浦 Er：YCOB 晶体不可能得到 1550nm 的激光输出．但可用 Er：Yb：YCOB 晶体以获得 1550nm 周围的激光输出．采用纤维耦合激光二极管(LD)(波长

为 976nm，泵浦功率为 1600mW）泵浦 Er：Yb：YCOB 晶体样品（y 向，厚度为 2.5mm）可获得功率大约为 2mW，波长为 1553nm 激光输出．

Er：Yb：YCOB 晶体是一种对 1550nm 激光输出有潜力的激光晶体，此种波长的激光对人的眼睛安全测量技术和光通信技术具有重要的应用价值．

Er：Yb：YCOB 晶体通过 InGaAs LD 或 AlGaAs LD 泵浦而发射出波长为 1550nm 左右的激光，其中存有 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 间相互能级间的能量转换较复杂关系，有待进一步研究．

§8.8 Nd^{3+}：$GdAl_3(BO_3)_4$ 晶体（简称 NGAB 晶体）[47]

NGAB 具有与 NYAB 同样的晶体构型，由于 Gd^{3+} 离子半径与 Nd^{3+} 相当接近，所以 NGAB 晶体比 NYAB 晶体容易生长优质的单晶体，也是在国内首先由中国科学院福建物质结构研究的报道的一种新型激光自倍频晶体．

8.8.1 NGAB 晶体生长

由于 Nd^{3+}：$GdAl_3(BO_3)_4$ 在 1200℃左右存在相变，可采用高温溶液法生长 NGAB 单晶体，选用 $K_2Mo_3O_{10}$-Gd_2O_3-B_2O_3 体系作为溶剂（助熔剂），用合成好的 Nd^{3+}：$GdAl_3(BO_3)_4$ 和 $K_2Mo_3O_{10}$-Gd_2O_3-B_2O_3 体系分别按一定比例配制原料，经研磨混合均匀，压成片状，置于铂坩埚中在 1000℃烧结一段时间，重复此过程，直到 X 射线粉末衍射图谱不变为止，然后以 10℃/min 升温速率进行差热分析，根据差热分析结果测得 Nd^{3+}：$GdAl_3(BO_3)_4$-溶剂体系的生长温度曲线．

采用缓慢降温自发成核生长出优质籽晶，然后采用中部籽晶高温溶液法生长晶体．所用原料为分析纯的 K_2CO_3，MoO_3，H_3BO_3，Al_2O_3 和 4N 的 Nd_2O_3、Gd_2O_3；Nd_2O_3：Gd_2O_3＝5：95. 用

$K_2Mo_3O_{10}+Gd_2O_3+B_2O_3$ 为溶剂(助熔剂),按下列化学反应式配料

$0.05Nd_2O_3+0.95Gd_2O_3+3Al_2O_3+8H_3BO_3 \longrightarrow 2Nd_{0.05}Gd_{0.95}Al_3(BO_3)_4+12H_2O\uparrow$,

$K_2CO_3+3MoO_3 \longrightarrow K_2Mo_3O_{10}+CO_2\uparrow$,

$2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3+3H_2O\uparrow$.

晶体生长是在电阻炉中进行.电炉丝上下密绕,中间稀绕的炉膛,炉膛中部温度处于恒温区,以便籽晶在坩埚中部生长,避免 MoO_3 挥发对晶体生长的较大影响,同时还可以避免在坩埚底部产生杂晶生长,从而可充分利用熔质.

原料称量后,研磨混合均匀后装入 Pt 坩埚中,在高于生长温度 50℃下恒温 1～2d,然后以 5℃/d. 降温速率进行缓慢降温,晶体生长结束时,用水处理,分离出晶体,用所生长的晶体进行定向加工,切割出 c 向籽晶,然后采用籽晶法进一步生长优质较大尺寸的透明单晶.

8.8.2 NGAB 晶体结构、吸收光谱与发射光谱

晶体结构:点群:D_3-32;空间群:D_3^7-R32;

晶胞参数:$a=9.3416$Å,$c=7.3066$Å,$Z=3$(NGAB 分子基元),

Nd^{3+}离子浓度为 $1.63\times10^{20}/cm^3$;

吸收光谱:相应于$^4I_{\frac{9}{2}}\rightarrow{}^4F_{\frac{5}{2}}$,$^2H_{\frac{9}{2}}$能级跃迁的吸收谱中存在 3 个强峰:802.4nm,804.2nm,807.4nm,这正好是 GaAlAs 半导体激光的泵浦峰.

对于 σ 和 π 偏振光,计算得到的 J-O(Judd-Ofelt)参数为 $\Omega_{2\sigma}=1.455\times10^{-20}cm^2$,$\Omega_{4\sigma}=1.175\times10^{-20}cm^2$,

$\Omega_{6\sigma}=2.043\times10^{-20}cm^2$,$\Omega_{2\pi}=0.208\times10^{-20}cm^2$,$\Omega_{4\pi}=0.326\times10^{-20}cm^2$,$\Omega_{6\pi}=1.257\times10^{-20}cm^2$.

这些数据将应用于计算从$^4F_{\frac{3}{2}}\longrightarrow{}^4I_{\frac{9}{2}}$跃迁的偏振激发发射截

面；

发射谱：在$^4F_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^4I_{\frac{11}{2}}$跃迁的1061.9nm的最强发射光是σ偏振光，它有利产生自倍频和自混频效应．发射截面$\sigma_e = 3.0 \times 10^{-19}cm^2$. 相应于$^4F_{\frac{3}{2}} \longrightarrow {}^4I_{\frac{13}{2}}$的发射谱，处于1338nm最高峰的光属于σ偏振光，这很有利于自变频实验，其发射截面$\sigma_e = 5.5 \times 10^{-20}cm^2$.

8.8.3 NGAB晶体的自变频激光性质

采用染料激光器作为泵浦源，对NGAB晶体进行了自变频激光实验研究，研究结果表明：在紫外可调谐（378～382nm）、绿光（531nm）、蓝光（436～443nm）、红光（669nm）和红外可调谐（1305～1365nm）波段实现了激光输出，输出的最大功率分别为105μJ/脉冲，119.5μJ/脉冲，445μJ/脉冲，19μJ/脉冲和31μJ/脉冲.

8.8.4 NGAB晶体的主要用途

可用来制做由LD泵浦各种小型化变频器件．在高密度光盘存储、彩色印刷、水下通信和激光唱盘等高技术领域有广泛的应用．加之NGAB比NYAB晶体易于生长出较大尺寸优质晶体，更有利于走向商品化．

结束语

自20世纪60年代末期，人们就开始了对激光自倍频晶体的研究，经过几十年的探索与研究，取得了一些有科学价值的成果，逐步地加深了对激光自倍频的认识与理解，所选用的倍频晶体作为自倍频激光基质的有：YAB，GAB，YCOB，GdCOB等晶体，所选用的激活离子有Nd^{3+}，Yb^{3+}，Er^{3+}等稀土离子．这些激光自倍频晶体大多都实现了激光自倍频运转，使其激光与倍频性能合而为一，有的已制成结构简单和紧凑小型的自倍频激光器．

由于激光晶体与非线性光学晶体两者的功能来源不同，因此

自倍频激光器在输出功率和能量转换效率等方面，均很难与使用两块晶体的腔内倍频激光器相抗衡的，加之生长优质大尺寸激光自倍频晶体材料工艺技术均存在着一定难度，这样便影响到激光自倍频晶体作为能广泛应用的功能材料而批量地成为商品销售．

今后人们能否通过分子设计，即晶体工程学等方法，研制出适用 LD 泵浦的高转换效率易于生成优质大尺寸激光自倍频晶体材料，这是当前全固态激光和激光器所要求的晶体材料，有待人们去探索去研究．

参考文献

[1] Johnson L F, Ballman A A. J. Appl Phys.. 1969(40):297

[2] Dmitrier V G, et al. Soviet Tech Phys. Lett. 1979,5(11):590

[3] 仲跻国等．物理学报．1983,32(6):795～798

[4] 孟宪林、邵宗书、刘恩泉等．光学学报．1992,12(5):416～421

[5] 巩马理、徐观峰、韩凯等．光学学报．1991,11(3):283～284

[6] Dorozhkin L M, et al. Sov. Tech. Phys. Lett. 1981(7):555

[7] Lu B S, et al. Chinese Phys. Lett. 1986(3):411

[8] 重庆科技情报研究所．激光晶体．1978

[9] Ballman A A. Am. Miner. 1962(47):1380

[10] Filimonov A A, et al. Kristall und Technik. 1974(9):63

[11] 陆宝生等. 人工晶体．1987(16):2

[12] Luo Zun du,Tiang Aidong,et al. Chinese Phys. Lett. 1989,16(10):440

[13] Lin J T. Lasers and Optronics. 1990,9(12):34～40

[14] 刘恩泉等. 光学学报．1987,7(2):139～143

[15] Luo Zundu, Jiang Aidong, Huang Yichuan. Qiu Minwang Chinese Phys. Lett. 1989,6(10):440

[16] Junhai Liu, Jigang Wang, Yaogang Liu, et al,. Optics and Laser Technology. 2000(32):183～186

[17] Wang Ji-yang, Li Jang, Jiang Min-hua J. Synthetic Crystals. 2002,31(2):260

[18] Filmovov A A, Leonguk N I, et al. Krisfall and Techik. 1974,9(1):63

[19] Aka G, Viegas N, Teissner B, et al. Mater Chem. 1995(5):583

[20] Mills A D. Inorganic Chem. 1963(1):960

[21] Tian Lili Wang Ji-ang Wei Jingqian. et al. J. Synthetic Crystals. 1998,27

(3):225
[22] 李静、王继扬、谭浩等．无机材料学报．2003,18(1):207
[23] Chai BHT, Ye Q,Hammons D A, et al. Tech. Dig. Ser, CLEO san Francisco. 1998,6(3):325～326
[24] 宫波、魏景谦、王继扬等．人工晶体学报．1999,28(1):31
[25] 罗军、钟真武、范世骋等．人工晶体学报．2000,29(1):25
[26] 陈创天、邵宗书. 物理．2000,29(5):259
[27] 孙瑜明、侯学元、魏景谦等．光学学报．2000,20(5):711
[28] 王正平. 博士学位论文．济南:山东大学晶体材料国家重点实验室,2002
[29] 郭明、魏景谦、田丽莉等．人工晶体学报．2000,29(1):59
[30] Aka G, Kahn-Harari A, et al. J. Opt Sec. Am. B. 1997(14):2238
[31] Iwai Kohayasai T, et al.. Jpn. J Appl. Phys. 1997(36):1276
[32] Fmougel, Vi vien D. Optics meterials. 1997(36):1276
[33] Vivien D,Mougel F, et al. Laser Phys. 1998(8):759
[34] Sasak: T,et al.. Material Science and Engineering. 2000,30(1～2):1～54
[35] Auge F, et al.. Aduanced solid-state Lasers MF7-1. 1999:185
[36] Wang C Q, et al. Opt Commun. 2000(174):471
[37] Xueyuan Han, Yuming Sun, Yuhei Li, et al.. Optics and Laser Technology. 2000(32):135～138
[38] 张树君、程振祥、韩建儒等. 人工晶体学报. 1999,28(4):390
[39] Wang P. J. Opt. Soc. Am. B. 1999(16):63
[40] Montoya E, et al. A J Appl Phys. 2000(87):4056
[41] Chenais S, et al. J Appl. Phys. B. 2001,72(4):384
[42] Zhang H, et al. J. Appl. Phys. B. 1999(68):1
[43] Montoya, et al. Appl Phys Lett. 1999(74):3113
[44] Wang J. et al. IEEE J. Quant Electron. 1999(35):1826
[45] Ange, et al. IEEE J. Quant Electron. 2000(36):598
[46] Huaijin Zhang, Xianlin Meng, Changqing Wang,et al. J. Grystae Grawth. 2000(218):81～86
[47] 涂朝阳、李坚富、朱昭捷等．无机材料学报．2003,18(1):57

第九章　晶体薄膜

晶体薄膜是材料科学与技术的一个重要组成部分，它对当代高新科技的发展起着重要作用，也是国际上科学技术研究的热门学科之一，直接关系到信息技术、微电子技术、光电子技术、计算机科学技术等学科领域的发展与提高．当前晶体薄膜正向多种类、高性能、新工艺等方向发展[1].

从晶体结构的观点来看，晶体薄膜可区分为单晶薄膜、多晶薄膜、纳米(nm)结构薄膜、复合多层膜等．单晶薄膜与其他类型的薄膜相比，生长单晶薄膜的难度较大．生长单晶薄膜，不仅要求超纯原料，严格地控制生长工艺条件，而且还要特别注意其他材料和环境对单晶薄膜质量的影响[2].

晶体薄膜属于晶体材料科学范畴，单晶薄膜是晶体生长的一种特殊形态，它是在一种特定的生长条件下生长的晶体材料．

本章以具有非线性光学性能的单晶薄膜为主，简要地阐明晶体薄膜的生长方法、晶体薄膜的生长、几种新型薄膜和纳米(nm)结构薄膜等内容．

§9.1　晶体薄膜生长方法[2]

制备薄膜的方法甚多，诸如：蒸发法、溅射法、离子镀、电弧镀、物理气相沉积、化学气相沉积等等，但能生长出单晶薄膜的方法，那就不太多了．

自20世纪60年代以来，由于高新科技的发展需要，产生了许多生长晶体薄膜的技术．现仅就有代表性的化学气相沉积(CVD)、金属有机物气相外延(MOVPE)、液相外延(LPE)、分子束外延(MBE)、脉冲激光沉积(PLD)等五种方法，分别加以简要

地阐述．

9.1.1 化学气相沉积(CVD)[3]

化学气相沉积是20世纪60年代初期最早发展起来的晶体薄膜生长技术，人们对这种方法研究的最为成熟，也是最早地从实验室的研究走向工业生产半导体薄膜的技术，从单纯晶体薄膜的生长到成为半导体器件制备工艺，现已成为一门专门技术．这种方法已广泛地用于原料的提纯、沉积Ⅲ-Ⅴ，Ⅱ-Ⅵ，Ⅳ-Ⅳ族二元或多元的化合物、单质(Si，Ge等)、氧化物、硫化物和氮化物、碳化物等晶体薄膜．

将含有组成晶体薄膜成分的化合物作为源物质，把这种源物质的气体输运到具有适当温度的反应室内，使它在加热的单晶衬底上发生化学反应，在反应过程中所产生的固相在衬底上形成外延层，所产生的副产物排出反应室，这种技术称为化学气相沉积．

化学气相沉积所采用的化学反应，大致有下述四种不同类型：[3,4]

(1) 热分解反应

例如： $SiH_4 \xrightarrow{800\sim1000℃} Si_{(s)} + 2H_{2(g)}\uparrow$；

(2) 化学合成反应

例如：$Ga(CH_3)_3 + NH_3 \xrightarrow[(H_2)]{\sim650℃} GaN_{(s)} + 3CH_{4(g)}\uparrow$；

(3) 化学输运反应

例如： $ZnS_{(s)} + I_{2(g)} \underset{T_2>T_1}{\overset{T_2}{\rightleftharpoons}} ZnI_{2(g)} + \underset{\text{输运剂}}{S_{2(s)}}$ ；

(4) 歧化反应

例如：$3GaCl_{(g)} + 1/2As_4 \rightleftharpoons 2GaAs_{(s)} + GaCl_{3(g)}$.

根据上述不同类型的化学反应，研究者可自行设计最优化的化学气相沉积生长晶体薄膜装置及其工艺技术．化学气相沉积，不论采用什么样的化学反应体系与相应的装置，气态源物质的输运是必不可少的共同过程．气体输运的驱动力是物质体系中的各

部分之间存在的压力差、分压或浓度梯度和温度梯度．这种差异驱使气体分子定向流动、对流或扩散，实现了气态反应物或生成物的转移．

化学气相沉积的理论基础是物理化学的内涵，其中包括真实气体的气态方程，源物质的气态输运性质，沉积过程中的热力学分析，沉积过程中的动力学分析，外延薄膜的形成机理，外延层的生长速率、质量与沉积参数（温度、分压等）间的关系等，诸如：源物质的纯度、反应物的分压、沉积温度、单晶衬底材料、生长体系内总压力和气体总流速、反应体系的密封性、生长室的材料和结构等因素．上述这些科学问题，均需要一一进行研究，最终才能有理有据地找出生长优质晶体薄膜最佳化的生长条件，能批量的生长出优质晶体薄膜，并使其走向产业化的目的．

9.1.2 金属有机物气相外延（MOVPE）[4,5]

金属有机物气相外延，又称金属有机物气相沉积（MOVPD），它是在 CVD 基础上发展起来的生长单晶薄膜的新技术．基于金属有机化合物的热分解温度较低，具有生长多种高纯单晶薄膜广泛的适用性，能够生长纳米（nm）尺寸单晶薄膜．利用氢化物和金属有机化合物热分解体系，可在各种单晶衬底上生长出各种金属有机化合物的光电子单晶薄膜，现已成为生长 Ⅲ-Ⅴ 族和 Ⅱ-Ⅵ 族、氧化物和氮化物等单晶薄膜的主要技术．

MOVPE 的生长设备一般地包括气体处理系统、薄膜生长（反应）室、尾气处理系统和控制系统，如图 9.1 所示．

（1）气体处理系统的功能是向反应室输运反应剂，并精确地控制反应剂的浓度、输入的时间和顺序以及流向反应室的总气体流速，以求达到生长指定成分与结构的外延薄膜的目的．

（2）反应室的设计对外延层厚度和组分均匀性、异质界面梯度、本征杂质浓度以及产量均有极大的影响，最常用的反应室为水平式或旋转圆盘式反应室，如图 9.2 所示．

在通常情况下，反应室由石英玻璃制成，单晶衬底置于石墨基

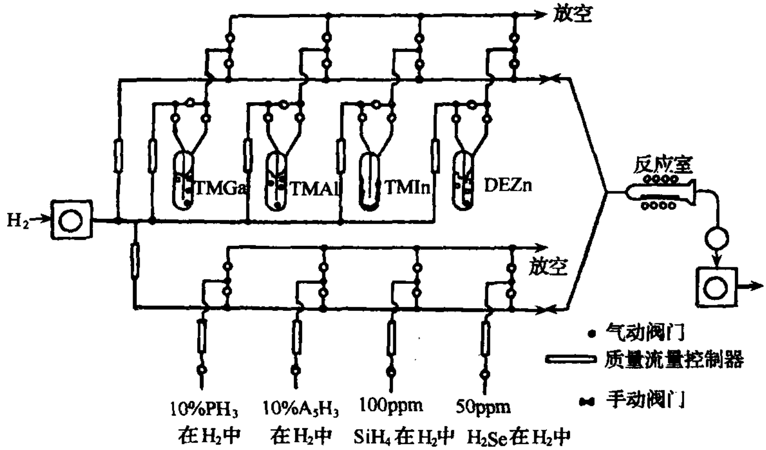
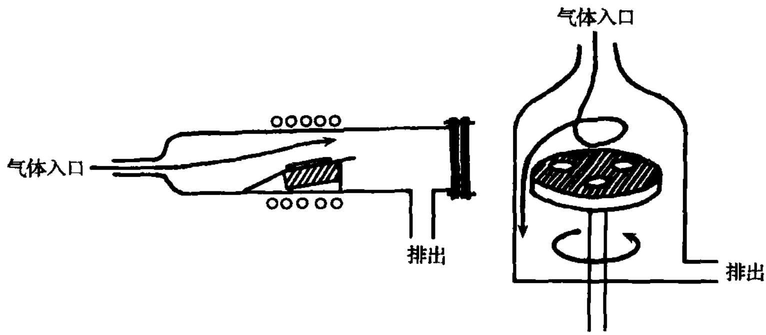


图 9.1 MOVPE 生长装置示意图.



(a) (b)

图 9.2 水平式、旋转圆盘式反应室.
(a) 水平反应室;(b) 旋转盘式反应室.

座上,基座可由射频感应、红外线辐射等方式加热,反应室内的气体流动方式应为层流流动.

(3) 尾气处理系统的功能是在尾气排放前去除有毒、自燃的未反应的源物质和反应剂的副产物,以避免对环境的污染,为了保证 MOCVPE 设备的安全运行,备有危险气体探测器等监测仪器

与系统相联.

(4) 控制系统的功能是控制气体流量、压力、衬底温度和气路中的各种阀门等,控制系统中的安全连锁装置可以防止人工控制时失误操作,能在事故发生时自动使整个装置进入保护状态.利用微型计算机可使 MOVPE 装置按事先设计的程序运行.

MOVPE 与 CVD 相比,除了在生长设备上更自动化外,更显著的差别在于源物质的选择上,源物质的物理化学性质在很大程度上决定了源物质的气相输运和外延膜的生长过程,因此它对外延薄膜的生长条件、薄膜质量、生长速率等都会有很大的影响.对选用的金属有机化合物的要求条件应为

(1) 室温下为流体,并具有稳定而适当的蒸气压.

(2) 适宜的热分解温度,以便在外延生长时,能够完全分解.

(3) 反应活性要低,对空气和水不敏感.

(4) 易于合成,并易于提纯到高纯度.

(5) 低毒性等.

实际上很难找到完全满足上述各项所要求的源物质,只能相对择优而用之.普遍采用的源物质多为甲基或乙基有机金属化合物.

9.1.3 液相外延(LPE)[6]

液相外延是高温溶液法(或称助溶剂法)晶体生长的一种特殊形式,它也可以说是高温溶液法生长块状晶体的推广.在一定温度下的过饱和溶液中放入单晶衬底,以单晶生长的方式,在衬底上生长出单晶薄膜,此种技术称为液相外延.

在结晶原理上,只要是能够采用高温溶液法生长块状晶体,在适当的实验条件下,都能够进行同类结晶物质的液相外延生长.

液相外延薄膜的质量好坏和能否生成单晶薄膜,除衬底的选择外,在很大程度上也取决于所采用的高温溶剂是否得当.

当前液相外延主要涉及到半导体薄膜,如 GaAs,GaP,$Ga_{1-x}Al_xAs$,$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 等单晶薄膜;磁性石榴石薄膜,如 $Y_{1-x}Sm_xGa_xFe_{1-x}O_{12}$ 等单晶薄膜;氧化物薄膜,如:K_{1-x}

Rb_xTiOPO_4 等单晶薄膜．

液相外延的实验装置如图 9.3 所示．

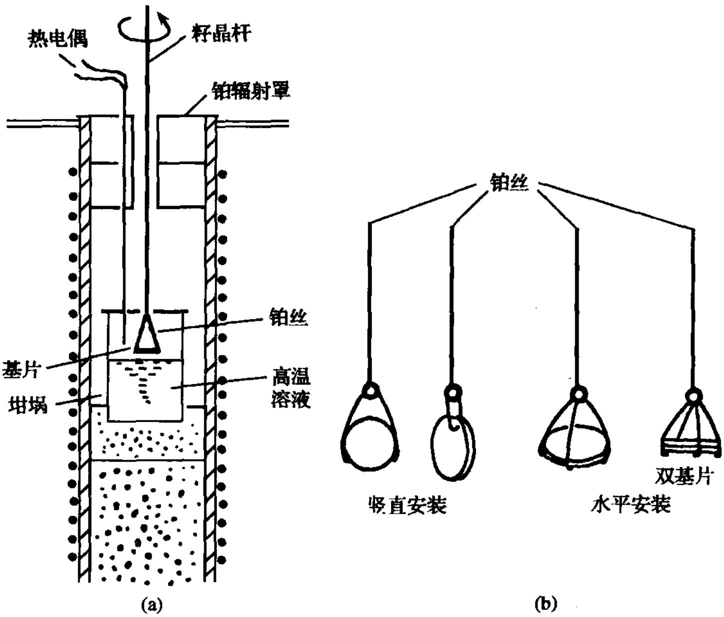


图 9.3　液相外延实验装置示意图.
(a) 外延炉；(b) 基片安装.

液相外延的单晶衬底材料如果与晶体薄膜两者之间的晶格失配较大，或热膨胀系数不相容等，在这种情况下生长单晶薄膜就困难了．因此优选单晶衬底是生长单晶薄膜的一个重要环节．

液相外延大致可分为两种方法，一种为等温法，另一种为缓冷法．等温法是在较大的过饱和度下生长，存在一个瞬时快速生长阶段．缓冷法可看作是恒定过饱和度下生长，外延层几乎始终处于稳定态生长，易于保证外延晶体薄膜的质量．

9.1.4 分子束外延(MBE)[7]

分子束外延(MBE)是生长多层单晶薄膜的外延技术,对当代微电子、光电子技术的发展起到推动的作用,它是最先进的外延薄膜生长技术,现已广泛地用于半导体、超导体、电介质薄膜和多层复合膜等多种材料体系.

分子束外延是指在极清洁的超高真空系统中,使具有一定热能的两种或两种以上的分子或原子束,在加热的单晶衬底表面进行反应,然后生长单晶薄膜的过程,分子束温度与衬底温度分别加以控制.

分子束外延的优势在于它主要能在原子尺度上精确地控制外延膜的厚度、组分、掺质浓度及异质结界面的平整度,并日益进行改进,这是化学气相沉积,液相外延等方法无法比拟的,可称之为高科技技术.

分子束外延生长室的基本构成部分如图 9.4 所示.

它是由喷射嘴、快门和热单晶衬底三个基本部分构成.

分子束外延设备的详细说明请参阅我国周均铭著:"分子束外延及相关的单晶薄膜生长技术"一文.[7]

9.1.5 脉冲激光沉积(PLD)[1,8]

脉冲激光沉积(PLD)是 20 世纪 80 年代后期发展起来的新型的制膜技术,可用于制备铁电非线性光学薄膜,诸如,在 KTP 单晶衬底上生长 RTP、BNN($Ba_2NaNb_5O_{15}$)单晶薄膜. 在 $SrTiO_3$(STO)和 $LaAlO_3$(LAO)单晶衬底上生长 $LaNiO_3$(LNO)和(La_xSr_{1-x})CoO_3(LSCO)导电氧化物单晶薄膜.

典型的 PLD 装置如图 9.5 所示.

当一束强的脉冲激光照射到作为单晶薄膜沉积的源物质(靶)时,靶就会被激光所加热、熔化、气化直至变为等离子体,然后此等离子体通过载流气体从靶面向单晶衬底上输运,输运到衬底上的烧蚀物在衬底上凝聚,成核和生成多晶薄膜或单晶薄膜. 整个

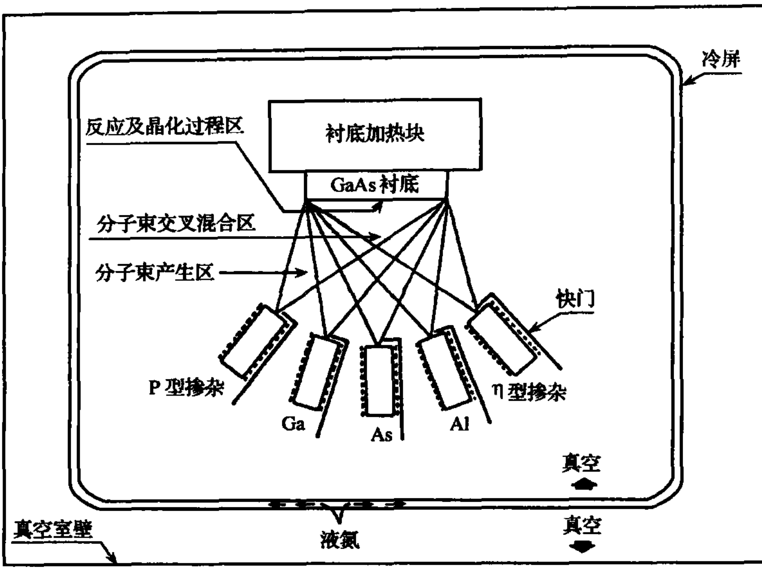


图 9.4 分子束外延生长室基本构成部分示意图.

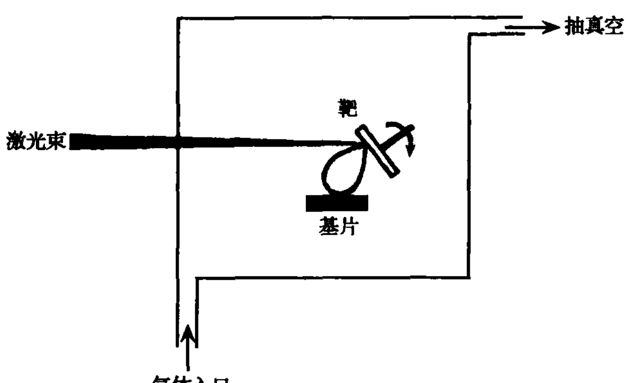


图 9.5 典型的 PLD 装置示意图.

PLD 生成薄膜的全过程大致可分为 3 个阶段,即激光与源物质(靶)作用、烧蚀物在载流气体中输运和在衬底上结晶成膜等 3 个

阶段.

§9.2 晶体薄膜生长[9]

9.2.1 单晶衬底材料的选择[3~4]

外延生长单晶薄膜时,由于所采用的单晶衬底材料的不同,可区分为同质外延和异质外延.同质外延是在单晶衬底上外延生长同种元素组成的单晶薄膜,或微量的掺质单晶薄膜,例如在 Si 单晶衬底上(基片)生长不同导电类型的微量掺质 Si 单晶薄膜,在 $KTiOPO_4$ 单晶衬底上生长 $KTi_{1-x}Ge_xOPO_4$ 单晶薄膜等,均属于同质外延技术.在单晶衬底上生长不同组成的单晶薄膜,就称为异质外延,例如在非磁性石榴石单晶衬底上生长晶格近似匹配的磁性钇铁石榴石(YIG)薄膜,在 LASAT $[(LaAlO_3)_x(SrAlTaO_6)_{1-x}]$单晶衬底上生长高质量的超导薄膜(YBCuO)和发蓝光的 GaN 单晶薄膜,在尖晶石($MgAl_2O_4$)单晶衬底上生长 $La_3Ga_5SiO_4$ 单晶薄膜,在钆镓石榴石($Gd_3Ga_5O_{12}$)单晶衬底上生长 YIG 磁光薄膜,均属异质外延.在异质外延生长时,如何选择单晶衬底材料,此不仅关系到所生长的单晶薄膜质量,而且更重要的是关系到能否生长出单晶薄膜,因此,选择什么样的材料作为衬底,这是在异质外延生长单晶薄膜时,首先要考虑的关键性问题.对单晶衬底材料的选择要求如下:

(1) 晶格失配应小于 3%~6%.

(2) 在薄膜生长温度区间不发生热分解.

(3) 不易受反应气氛或溶液侵蚀或污染.

(4) 热膨胀系数尽可能的与外延薄膜相容.

(5) 适中的热导率,并可抗热冲击.

(6) 衬底单晶易于采用一般生长技术生长出大块晶体.

(7) 衬底单晶具有与单晶薄膜平行的解离面.

(8) 切、磨、抛、化学清洗等处理易于进行,适合于大量应用.

在异质外延生长时，要想完全满足上述各项条件的要求，很难找到这样的衬底材料，因此，在实际工作中，只能酌情而精心地加以挑选.

9.2.2 晶体薄膜生长过程[1,10]

晶体薄膜生长与块状晶体生长有些不同，晶体薄膜是在单晶衬底上进行生长的，而衬底具有表面效应，最终促成了晶体薄膜的二维生长.

晶体薄膜生长方法不同，同类晶体薄膜生长方式也会有所不同.

气相外延与液相外延两者的生长驱动力虽然都是过饱和度，但溶液中生长单晶薄膜，生长基元首先要脱溶剂化，然后它(原子、分子、团簇)才能进入晶格格位．而气相生长所需要的源物质要发生气相反应，产生成膜前驱体，而后经过衬底表面的吸附、表面反应等过程，而后生长基元才能进入薄膜的晶格格位.

在电子显微镜视场中可直接观察研究晶体薄膜的生长过程，大致可分为以下 3 个阶段：

(1) 临界晶核的形成. 具有一定能量的原子、分子或原子团被吸附到单晶衬底表面，被吸附的原子、分子或原子团在表面上移动，在移动过程中，可能遇到同类原子，它们结合在一起，这样形成的原子团如果满足一定的能量关系，就会增加它们在衬底表面上停留的时间，就有与其他原子结合的更大的概率，这就是晶核．当晶核继续长大，在衬底表面就形成了临界晶核.

(2) 岛的生长. 临界晶核形成后，随着沉积原子的增加，临界晶核将稳定地生长变大，而成为岛．同时，在单晶衬底上可形成许多岛.

(3) 岛与岛之间的聚接. 在衬底表面生成的许多岛，岛与岛生长聚接，就形成了具有许多走向的通道，在通道之间裸露着衬底的空间，通道生长，空间逐渐被填充，就形成了连续薄膜，结晶物质继续沉积，薄膜也就逐渐变成平滑的平面.

在晶体薄膜生长过程中，衬底单晶材料的特定取向对薄膜生长有着十分重要的影响．所形成的薄膜取向大都与衬底晶体结构和取向有关，生长单晶薄膜时，需要择优取向．在衬底与薄膜间的交界面存在着某些复杂的对称关系，外延生长条件是衬底与薄膜的晶格常数之一致程度．但当晶格常数失配度很小时，也可观察到外延生长现象．

外延生长的基本参数之一是衬底的温度，假若其他所有外延条件都保持不变，对于衬底和薄膜每一对材料都存在着一定的临界外延温度，高于此温度的外延生长，可获得较完善的单晶薄膜，而低于此温度的外延生长，会产生晶格缺陷．影响外延生长的另一重要因素是沉积速率，沉积速率与成核时所达到的过饱和度有关，同时也与成核的取向有关，在沉积薄膜开始阶段用较高的沉积速率，容易形成较高的成核密度．当在岛与岛聚接之前变为缓慢沉积，有利于晶核的结晶取向调节．当薄膜达到覆盖全部衬底表面后，沉积速率变为常数．由于沉积速率不同，影响晶体薄膜结构，随之也会改变薄膜光学、电学等特性，另外外延生长的残余气体吸附会引起污染、化学分解会引起成分变化，这些因素都会影响外延生长和薄膜质量．

9.2.3 单晶薄膜的结构缺陷[2,5]

单晶薄膜结构与成分受其生长过程中多种因素的影响，因此单晶薄膜往往存在着结构缺陷，其中包括点、线和面缺陷等．

点缺陷　在单晶薄膜结构中，如果存在着空位、间隙原子或杂质原子等，就会造成晶格周期性的破坏而形成点缺陷．如果是发光的单晶薄膜，就会发生发光猝灭现象．

位错　位错为线缺陷，位错是外延单晶薄膜中的主要缺陷，衬底材料的位错总会向外延层延伸，而且外延层也会产生新的位错缺陷，因此，欲获得无位错的外延单晶薄膜是十分困难的，由于位错线附近存在着弹性形变场，位错在电子显微镜视场中很容易被观察到．在外延单晶薄膜中产生位错的原因大致有：衬底中的位

错延伸、衬底与薄膜两者间的晶格失配较大、由弹性应力引起的、由点缺陷接合形成的、岛与岛聚接时调节取向所引起的等原因.

层错　层错是一种面缺陷,它是原子层错排所产生的缺陷,在外延薄膜生长时,沉积速率过大,衬底温度过高或衬底受到污染,都会产生面缺陷.

以上这些结构缺陷对单晶薄膜的光学、电光性能等都会产生不利的影响,因此外延生长单晶薄膜的工艺技术、生长环境条件和原材料的纯度等都要求的十分严格.

9.2.4　晶体薄膜界面[2,11]

单晶薄膜可以看作是在三维空间中 x,y 平面结构是无限的,而在 z 方向上是极有限的晶格排列.这样在 z 方向上就存在着薄膜与衬底之间的界面.在界面区易于杂质的聚集,也是薄膜易于产生结构缺陷的源泉,因此这种界面结构对单晶薄膜的特性,将会产生重要影响.

在选定的单晶衬底上严格地控制外延生长条件是制备单晶薄膜的一种重要手段.在单晶衬底上外延生长单晶薄膜,单晶衬底与薄膜之间应具有相近的晶格匹配.若衬底与薄膜之间存在着晶格失配,则交界面结构与晶格失配的程度大小有关,当失配程度很小时,则薄膜生长将在应力作用下得到调整,从衬底到薄膜之间形成一过渡层,在这一过渡层中,存在着两种材料之间原子交换,即相互的扩散,这一扩散改变着相互间结构与性质.

交界面特性表征了薄膜与衬底之间的相互作用,它决定于薄膜与衬底之间的结构.界面结构与成分的改变,显著地影响着界面特性.界面间成分的相互扩散改变着薄膜的界面结构,影响到薄膜的特性,因此,也影响到薄膜制成的光电子器件.

近年来,由于光电子学迅速的发展,人们采用了各种先进仪器设备,诸如:低能电子衍射(LEED)、电子能损失光谱(EELS)、原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)等等,研究了各种单晶薄膜的交界面化学、物理、网络缺

陷、能带的不连续性、S-K 生长、原子和电子结构等，以便加深与提高对晶体薄膜的界面的认识，以适应制备优质单晶薄膜的要求．

9.2.5 单晶薄膜的表面[2,12]

单晶薄膜的表面是指几个原子到几十个原子层厚度的原子排列，通常的厚度为几十个埃到纳米范围．而体积与表面积之比远远小于块状晶体，存在着相关的尺寸效应．单晶薄膜表面的原子和块状晶体内部的原子排列是一样的，只是表面原子的化学键断开了，而具有悬挂键，这样就可以同外界物质交换原子、离子甚至可以交换电子、光子和其他粒子，也可以吸附外来原子或离子．这些现象将显著地影响到单晶薄膜的性质．表面的原子结构和电子结构是研究单晶薄膜特性的理论根据．

单晶薄膜在垂直表面方向上的原子或离子的平移对称性遭到了破坏，表面上的原子将会偏离三维晶格的平衡位置．表面顶层原子可能向上或向下位移，也可能向平行于表面方向上移动；在化合物单晶薄膜表面可能出现某种元素原子在表面富集．单晶表面受到外界环境的污染，可能形成吸附层或进入薄膜内部结构等，这些现象都会影响到薄膜的成分、结构及其性质．同样地在薄膜的表面，晶格电子的势垒在垂直表面方向上也不再存在平移对称性，处在这种状态的电子，将产生表面态，表面态是局域在表面的电子能态，它的概率振动幅随着离开表面的距离的增加而呈指数衰减．表面态的产生是由于晶格的平移对称性在表面突然终止，表面结构缺陷与杂质、表面吸附外来原子等原因所引起的．晶格在表面突然的终止，使表面原子化学键断开，成为悬挂键，它能捕获电子，这种悬挂键的能态称为表面态，它不同于块状晶体内部的能级．由于表面态的存在，电子在体内态与表面态之间的转移，通常会使表面产生一层表面电荷，它们将产生一个垂直表面的电场，为了屏蔽这个电场，在单晶薄膜表面形成一个相当宽度的空间电荷层，以适应体内态与表面态之间有足够的电子或空位迁移来屏蔽

表面电场．表面吸附外来原子，会形成附加能级，如果外来原子容易接受电子，则吸附能级称为受主型表面态；若外来原子容易给出电子，则吸附能级称为施主表面态．表面上原子键的悬挂，即朝表面方向的价键上缺少电子，因此当体内电子运动到表面时，就有可能被束缚到这个空键上去，所以清洁表面对电子来说具有受主的性质．外来原子可能与表面电荷交换电子，改变原来表面态被电子占据的情况，从而改变了电荷分布，表面态除改变表面势垒高度和近表面的能带弯曲，出现表面结外，还产生表面能带结构．表面能带弯曲，对光电子材料的发光有利．新近由于单晶薄膜在微电子、光电子器件的广泛应用，人们利用了各种先进的高技术设备仪器，研究了各种单晶薄膜的表面形貌、表面结构、原子、分子在表面上的吸附等，诸如：采和同步辐射加速器研究了 Si 外延所产生的悬挂键的隧道分布，利用原子力显微镜研究了在具有最大应力局部作用的 Si 薄膜的形成，利用超高真空透射电子显微镜（Ultra-high Vacuum transmisson Electron Microscopy）研究了在 Si(111)7×7表面与 Ga 扩散相关联的表面结构变化，利用扫描隧道电子显微镜（STM）就地观察 GaAs(001)表面形成以及表面电荷及吸附原子间的相互作用等等．

§9.3 几种重要的晶体薄膜

9.3.1 $KTiOAs_xP_{1-x}O_4/KTiOPO_4$ 晶体薄膜[13~15]

磷酸钛氧钾（$KTiOPO_4$，KTP）是一种性能优良的非线性光学晶体材料，在 Nd 离子激光器的辐射波长在 1μm 左右处，KTP 晶体的倍频效率是其他无机非线性光学晶体无法比拟的，同时 KTP 晶体也是一种优异的电光晶体材料．KTP 晶体的光波导品质因子（FOM）为 $LiNbO_3$ 晶体的两倍有余，更优于其他无机物晶体的．现将几种无机物晶体的电光波导品质因子（FOM）列入表 9.1.

表 9.1 几种无机物晶体的电光波导品质因子(FOM)的比较[16]

晶体	电光系数 /(pm · V^{-1})	折射率 (n)	介电常数(ε_{eff})	品质因子$\frac{n_r^3}{\varepsilon_{eff}}$/(pm · V^{-1})
KTP γ_{33}	35	1.86	13	17.3
$KNbO_3$ γ_{33}	27	2.17	30	9.2
$LiNbO_3\gamma_{33}$	29	2.20	37	8.3
$Ba_2NaNb_5O_{15}\gamma_{33}$	56	2.22	86	7.1
SBN (25%～75%)	56～1340	2.22	119～3400	51～0.14
GaAs	1.2	3.6	14	4.0
$BaTiO_3$	28	2.36	373	1.0

光波导是一种光导管,它的主要特性就在于对光的封闭作用.在集成光学器件中,光子将通过光波导来传输,能否将光子很好地限制在光波导中,取决于该波导材料与其周围材料的折射率差值,这个差值不需要很大,就可以让光在波导中传播,只要光波导设计合理,它就比导线具有更高抗干扰能力.以保证集成光学器件的高频运转,极大地增强了非线性光学效应.也可以说光波导是一种介电材料围绕着另一种折射率较低的介电材料所构成的[17].

光波导可设计成多种形状,例如板状、条状、圆柱状、S 形、Y 形等.板状光波导可直接通过外延生长单晶薄膜来完成.L.K. Cheng 等[13]曾采用液相外延方法,以 KTP 切片为衬底,对 KTiO-AsO_4/$KTiOPO_4$系列单晶薄膜进行了系统的研究,他们根据 KTP 型晶体的非线性光学系数主要来源于 TiO_6 畸变八面体,为了使其单晶薄膜的非线性光学性能不受损失,使单晶薄膜的 TiO_6 畸变八面体保持不变,仅将 KTP 结构中的 P 离子部分地置换成 As 离子,以便增大单晶薄膜的折射率.所采用的溶剂为掺入 As 离子的 $K_6(K_6P_4O_{13})$,并选用了 KTP 晶体不同取向的(011),(110),(100),(111),(201)晶面为基片衬底,这些不同取向的 KTP 基片是从块状晶体上切下来的,基片的几何尺寸为约 1cm × 1cm ×

1mm 的板面．采用严格地液相外延工艺技术，最后获得了取向分别为［011］，［100］，［110］，［201］，厚度为 4～20μm 的 $KTiOAs_xP_{1-x}O_4$/KTP 单晶薄膜，这些单晶薄膜的生长性质没有显著变化．并具有台阶式折射率剖面，折射率的差值 $\Delta n = n_{薄膜} - n_{基片} = 0.01 \sim 0.02$，这样采和液相外延生长的 $KTiOAs_xP_{1-x}O_4$/KTP 单晶薄膜特别适用于板状光波导．板状光波导的形状如图 9.6 所示．

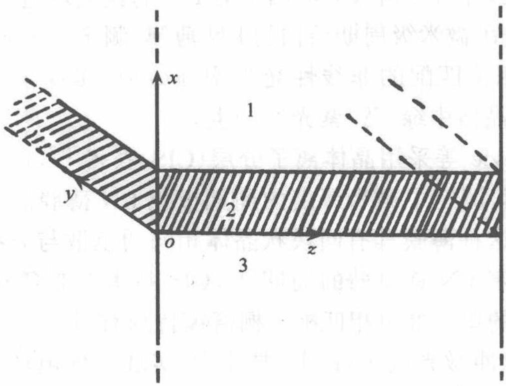


图 9.6　板状光波导示意图．
1. 介电材料层；2. 波导层（$KTiOAs_xP_{1-x}O_4$）；
3. 基片（KTP）层．

同样道理，采用选区外延生长技术（如 MBE，MOCVE 等方法）也可制备其他形状（条状、圆柱状、S 形、Y 形等）光波导．

9.3.2　LN 晶体薄膜[1,18]

LN（$LiNbO_3$）薄膜具有优异的多功能性质，它具有与其他器件集成，体积小，响应快等优点，自 20 世纪 70 年代以来，人们就用多种方法来制备 LN 晶体薄膜，诸如：化学气相沉积（CVD）、液相外延（LPE）、分子束外延（MBE）、晶体离子分层技术（crystal ion slicing，CIS）、脉冲激光沉积（PLD）等方法．

LN 晶体的宏观对称性属于 C_{3v}-$3m$ 点群．将 LN 晶体生长温

度(1240℃左右)降至室温过程中便发生铁电相变,而铁电 LN 晶体存有 180°铁电畴,如果能够将畴界控制为微米量级周期结构,就成为一种人工控制的超晶格结构,由于这些畴壁相互平行,相临的畴界内自发极化矢量方向相反,这种与其自发极化方向相关的性质,如:非线性光学、压电、电光等性质均将相应地改变符号,在这样的单晶中,其物理性质不再是个常数,而是空间坐标的函数.闵乃本等[19]研究 LN 晶体生长过程中发现,生长条件可以诱导铁电畴的产生,并可采用人为的因素对 LN 的铁电畴进行调制,他们成功地制备出微米级周期结构的 LN 薄膜,测定了 z 向切割的 LN 薄膜的准相位匹配的非线性光学增强效应,实现了准相位匹配 LN 微米超晶格中绿、蓝、紫光的产生.

Radojevie 等采用晶体离子分层(CIS)技术[20],制备出周期极化 LN 薄膜,测定了微米厚度的周期极化 LN 薄膜的二次非线性光学系数,这种薄膜具有同块状晶体相同的色散与非线性光学性能,并保持着 LN 铁电畴的周期性.CIS 技术对制备长约 20mm、宽约 2mm 的单一准位相匹配光栅薄膜特别有用.

采用脉冲激光沉积(PLD)技术[1],实现了低电场透导 LN 铁电薄膜的取向生长.

采用 PLD 技术,还可在蓝宝石衬底上制备出 LN 薄膜,此种薄膜可用来作为光波导.

9.3.3 $BaTiO_3$ 晶体薄膜[21~23]

$BaTiO_3$ 晶体薄膜在微电子和电光集成器件等方面有着重要的应用价值.

$BaTiO_3$ 晶体结构属于典型的钙钛矿型结构,其晶体结构是由两类非极性原子平面 BaO 和 TiO_2 交替堆砌而成的,显然地 $BaTiO_3$ 最顶层表面原子和排列结构,对晶体薄膜质量会产生重要影响.

崔大复等[21]采用先进的激光分子束外延(L-MBE)技术,在单晶 $SrTiO_3$(001)基片上生长出高质量的 $BaTiO_3$ 晶体薄膜,他们在

$BaTiO_3$ 晶体薄膜外延生长过程中，采用反射或高能电子衍射仪(RHEED)进行了原位实时监测，表明了薄膜具有二维层状生长模式．晶体薄膜结构和表面形貌分别由 X 射线衍射和原子力显微镜进行表征，显示出由 c 轴取向四方相晶体结构，空间群为 $C_{4v}{}^{1}$-$P4mm$，薄膜表面具有原子尺度的光滑面．采用角分辨 X 射线光电子谱(ARXPS)技术，研究了 $BaTiO_3$ 晶体薄膜表面、最顶层原子种类和排列情况、$BaTiO_3$ 晶体薄膜表面最顶层终止在 TiO_2 原子平面，$BaTiO_3$ 薄膜在 $SrTiO_3$ 衬底上的层状外延生长次序为 TiO_2(衬底)//BaO/TiO_2…/BaO/TiO_2. $BaTiO_3$ 薄膜的生长基元为 BaO/TiO_2.

激光分子束外延是当前原子尺度控制层状外延生长氧化物晶体薄膜的先进技术，激光分子束外延是用脉冲激光溅射方法，取代了传统的分子束外延核心束源炉，不像传统分子束外延那样束源炉均匀的蒸发，而是一个激光脉冲喷射一束一束地溅射过去，因而激光分子束外延氧化物与传统分子束外延半导体材料相比，具有不同的外延机理和生长特点．吕惠宾等[22]采用单原胞间歇式外延方法，已成功地制备出 10 多种钙钛矿结构的优质氧化物薄膜，说明了单原胞间歇式外延是激光分子外延制备氧化物等复杂结构薄膜材料的好方法，所谓单原胞间歇式外延，意即在采用激光分子束外延生长时，在开始外延生长前几个原胞时，采用连续生长，从而定出生长一个原胞层需要的激光脉冲个数，然后暂停激光脉冲，给表面一个热扩散时间，采用单原胞间歇式外延，保证了每个原胞层都是二维生长，在外延生长过程中，外延每一个原胞层后，其表面均保持了非常好的表面光滑度．

9.3.4 GaN 晶体薄膜[24～28]

GaN(氮化镓)晶体薄膜属于电子能带宽带隙(3.4eV)材料，它具有宽带隙、强化学键、耐高温、抗腐蚀等独特的优良性能，使之成为制造短波长、高亮度、蓝，绿发光器件的材料，可用来制造蓝、绿色发光二极管(LEDS)，紫色激光二极管(LDS)和紫外探测器等

的理想高温半导体型材料，近些年来在国际范围内一直是人们研究的热点．

GaN 晶体具有两种结构型，一种属于纤维锌矿（β-ZnS）型结构，空间群为：C_{6v}^4-$P6mc$，晶胞参数：$a=0.3189$nm，$c=0.5185$nm．从 GaN 晶体结构对称性来看，它不仅是一种宽带发光材料，而且还具有压电、热释电和非线性光学性能．另一种属于闪锌矿（α-ZnS）型结构，空间群为：T_d^2-$F\bar{4}3m$，晶胞参数：$a=0.452$nm，它不仅具有发光性能，而且也具有压电和非线性光学性能．

GaN 晶体薄膜生长的主要方法有：卤化物气相外延（HVPE），金属有机物气相外延（MOVPE）和低压分子束外延（LPMBE）等方法．

HVPE 方法生长 GaN 晶体薄膜是用 HCl 气体与 Ga 反应生长 GaCl，在加热的衬底上与 NH_3 气混合，通过化学反应：$GaCl+NH_3 \longrightarrow GaN_{(s)}+HCl_{(g)}\uparrow+H_{2(g)}\uparrow$ 在衬底上生成 GaN 薄膜．

MOVPE 法生长 GaN 薄膜是用三甲基镓（$Ga(CH_3)_3$）与 NH_3 气在加热到 1000℃左右的衬底温度下生成 GaN 晶体薄膜，薄膜的生长速度受金属有机物分解的限制，氮气源对生长速度的影响较小．

LPMBE 法是在水平反应器中生长 GaN 晶体薄膜，一般使用的金属有机物为三甲基镓（$Ga(CH_3)_3$），氮气源用高纯的 NH_3，并以 H_2 气为载流气体．

生长优质 GaN 晶体薄膜的主要困难在于很难找到与其晶格匹配和热匹配等的衬底材料，表 9.2 列出了生长 GaN 晶体薄膜的一些常用衬底材料的相关性质．

从表 9.2 可见，AlN 单晶最适用于生长 GaN 晶体薄膜的衬底材料，但生长 AlN 块状单晶与生长 GaN 块状单晶同样困难[29]，因此所需要的较理想材料仍得不到解决．由于找不到较理想的衬底材料，人们多采用二步法生长技术来制备 GaN 晶体薄膜．早在 1986 年就有人采用低温生长的 AlN 薄膜作为在（0001）Al_2O_3 衬底上生长GaN外延膜的缓冲层，从而使得GaN薄膜质量有了极

表 9.2　生长 GaN 晶体薄膜的一些常用衬底材料的相关性质

衬底材料	晶系	晶胞常数/nm	热膨胀系数/K
AlN	六方	$a=0.3080, c=0.5175$	5.60×10^{-6}
GaN(β-ZnS)	六方	$a=0.3189, c=0.5185$	5.59×10^{-6}
GaN(α-ZnS)	立方	$a=0.452$	
α-Al_2O_3	六方	$a=0.4758, c=0.1249$	7.5×10^{-6}
GaAs	立方	$a=0.56533$	6×10^{-6}
Si	立方	$a=0.54301$	3.59×10^{-6}
6H-SiC	六方	$a=0.308, c=0.1512$	
3C-SiC	立方	$a=0.436$	
InP	立方	$a=0.58693$	4.5×10^{-6}
GaP	立方	$a=0.54512$	4.65×10^{-6}
MgO	立方	$a=0.4216$	10.5×10^{-6}
ZnO	六方	$a=0.3552, c=0.5213$	2.8×10^{-6}
$MgAl_2O_4$	六方	$a=0.3080, c=0.5175$	7.45×10^{-6}

大的提高，随后又将低温 AlN 缓冲层改为低温 GaN 缓冲层，同样地制备出高质量的 GaN 晶体薄膜．低温 GaN 或 AlN 缓冲层的发明对Ⅲ/Ⅴ族氮化物光电子材料的发展起到了关键性作用，当前生长 GaN 晶体薄膜先以低温生长的 GaN 为缓冲层，然后再进行 GaN 薄膜生长，在此种情况下，外延层与缓冲层为同一物质，所不同的是两层的生长条件不同，同种物质由于生长条件的不同，所导致的只是其微观晶体结构或物相的差异，从缓冲层对外延层的影响来判断，两层结构上的差异是外延 GaN 晶体薄膜质量大幅度提高的主要原因．程立森等[25]为了深入了解 GaN 缓冲层在 GaN 晶体薄膜生长过程中所起的作用，利用透射电子显微镜技术，对 MOVPE 方法在(0001)Al_2O_3 衬底上生长的 GaN 晶体薄膜(包括 GaN 外延层/GaN 缓冲层/Al_2O_3 衬底和 GaN 缓冲层/Al_2O_3 衬底)微观结构进行了研究，研究结果发现，在缓冲层中 GaN 有时以闪锌矿型结构为主，有时又以纤维矿结构型为主．在 GaN 缓冲层

中，不仅能分辨出不同物相，而且可看到大量的结构缺陷，其中包括晶粒间界、层错、缓冲层与外延层间的界面等缺陷，这些缺陷的形成，有利于释放 Al_2O_3 衬底和 GaN 之间因晶格失配和热失配而产生的应力，这也是 GaN 外延层质量得到提高的最主要原因．

在 GaN 外延层的微结构中有位错、畴界和孪晶界等缺陷．位错来自于缓冲层位错的延伸，畴界大多数又是缓冲中晶界的延伸，孪晶界为相临立方与六方 GaN 两者的边界所造成的．

采用二步法生长 GaN 晶体薄膜时，多晶态的 GaN 缓冲层的引入，对外延层的晶体质量起到关键作用，由于生长条件的变化，缓冲层中的 GaN 可以是立方结构，也可以是六方结构，但六方结构的 GaN 缓冲层更有利于外延层晶体质量的提高．对缓冲层中 GaN 晶体结构的控制，可通过对衬底的预处理，改变Ⅲ/Ⅴ族原子供应比率和改变生长温度等来进行调节．新近有人采用双流 MOVPE 方法，以 Al_2O_3(000)为衬底直接生长高质量的 GaN 晶体薄膜，也可采用 MBE 方法，以 GaAs(001)为衬底来生长高质量的 GaN 晶体薄膜．X 射线衍射和荧光谱测定结果表明，以氮化的 GaAs 作为衬底材料，可生长出纯立方 GaN 薄膜；以氮化的 AlAs 作为衬底材料，也可生长出纯六方 GaN 薄膜．

9.3.5 铁电晶体薄膜[30～33]

铁电晶体薄膜具有优异的铁电、压电、热释电、电光与非线性光学等特性，现已广泛地被应用于微电子、光电子、计算机传感器、航空航天技术等领域．这种材料的特点是易于同其他材料之间集成或复合．

铁电薄膜的制备方法有多种，诸如：溅射、脉冲激光沉积(PLD)、金属有机气相外延(MOVPE)、化学气相沉积(CVD)、化学溶液沉积(CSD)和溶胶-凝胶(sol-gel)等方法．制备过程的在位分析，除分子束外延中采用反射式高能电子衍射仪(RHEED)等外，还发展了 CVD 过程中的红外谱分析等技术．

近些年来，人们研究的铁电晶体薄膜多以(Pb，La)(Zr，Ti)O_3

为主的含铅钛酸盐体系，在微电子和光电子技术中均有重要应用．其次研究较多的铁电薄膜为 $LiNbO_3$，$KNbO_3$，$K(TaNb)O_3$，$Bi_4Ti_3O_{12}$，$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 等．

新近，采用溶胶-凝胶法制备 $Pb_{1-x}La_xTiO_3$(PLT)铁电晶体薄膜有不少报道，这种方法与其他生长晶体薄膜方法相比，突出的优点是，仪器设备简单易行，真空度要求不高，但不足之处在于所制得的薄膜为多晶薄膜．

溶胶-凝胶法制备 PLT 的要点[30]为：溶胶可选用 $Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$，$Ti(OC_4H_9)_4$，$La(CH_3COO)_3\cdot H_2O$ 作为原材料，甲醇为溶剂，无水乙醇为稳定剂．将 $Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$，$La(CH_3COO)_3\cdot H_2O$溶解在无水乙醇中加热去水，冷却到室温，加入甲醇控制溶液的 pH 值、浓度，缓慢滴入 $Ti(OC_4H_9)_4$ 溶液，形成均一、稳定的溶胶，将溶胶滴涂到基片上，进行匀胶，在匀胶时进行低速旋转为 1000r/min，后高速旋转为 3000r/min，时间为 30s，烘干，重复匀胶数次，直到所需的厚度，最后，在不同温度下退火（结晶过程），即可得到 PLT 薄膜．

9.3.6 LB 有机晶体薄膜[1,34,35]

LB(langmuir blodgett)薄膜是一种超薄有机薄膜，LB 薄膜技术是一种精确控制薄膜厚度的分子结构的单晶薄膜．

某些有机化合物，当放入水的表面时，在空气与水的界面上具有形成一个分子厚度的薄膜能力，这些有机化合物称为双亲分子，分子一头溶于水，而分子的另一头是疏水的，它不溶于水，是亲油的，例如十八烷酸[$CH_3(CH_2)_{18}COOH$]即属于此种分子．

将漂浮的凝聚态下的单分子膜能用多种不同方法转移到固体衬底上，最常用的方法就是 LB 沉积技术，这种技术是在保持单分子层表面压不变的情况下，让固态衬底（如：Si 基片或玻璃片）以一个合适速率往返穿过单分子层与水的交界面，在力的作用下将分子膜逐层转移到固体衬底表面上，用于制备 LB 膜的装置示意图（见图 9.7）．

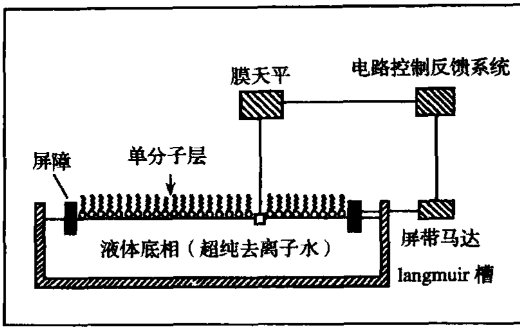


图 9.7 LB 膜制备装置示意图.

LB 膜技术是一种分子组装技术，它是在力场的作用下，将两亲分子加以有序排列并转移到固体衬底上的一种外组装技术．近年来，人们利用在电场、磁场和热场作用下，如：在分子间的静电力、化学键合力等作用下，实现分子自组装有序分子膜．

有序 LB 膜积累的层数越多，则非线性光学系数越大，现在分子自组装已成为分子工程的重要研究内容．LB 膜是一种很有潜在能力的非线性光学晶体薄膜材料．当前的非线性光学晶体薄膜，主要是无机晶体薄膜，但有机物非线性化学晶体薄膜种类繁多，诸如：有机化合物薄膜，有机聚合物薄膜等，而且这些薄膜大多采用旋涂工艺就可成膜，有的可作为光存储材料，有的可作电光材料，是极待进一步研究与开发的材料．

§ 9.4 微结构材料[19]

9.4.1 纳米超晶格

1970 年 L. Esaki 等提出了超晶格的概念．两种或两种以上的不同组分或者不同导电类型的超薄层半导体材料，交替堆砌形成多个周期结构，如果每一堆砌厚度为纳米量级，以至小于电子在该材料中的德布罗意波的波长，亦即小于电子在晶格中的平均自

由程，这种周期变化的超薄多层结构，称之为超晶格，又称为半导体超晶格，或纳米超晶格．随后又把超晶格的概念用于介电体晶体材料．

1. $BaTiO_3/SrTiO_3$ **超晶格**[36,37] 采用激光分子束外延(L-MBE)，将 $BaTiO_3$(BTO)与顺电体 $SrTiO_3$(STO)交替叠层生长，便构成了 BTO/STO 超晶格．一束聚焦 XeCl 准分子激光束作为光源，交替入射到烧结的 BTO 和单晶 STO 靶材上，在反射式高能电子衍射(RHEED)的实时监控下，将若干 BTO 或 STO 原胞层交替外延生长在 STO(100)单晶衬底上，在外延一个 BTO 或 STO 原胞层后，暂停一段时间，这样就可保证高质量的层状外延生长．

将生长出的一系列周期参数不同 BTO/STO 超晶格材料通过 RHEED、X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、高分辨透射电镜(HRTEM)等观测研究证明，所生长的 BTO/STO 超晶格为 c 轴取向的单晶薄膜，BTO/STO 外延层关系良好，界面均方根粗糙度达到 0.1nm 左右，实验测量和理论拟合表明了 BTO/STO 超晶格的二阶非线性极化率显著地增加，最大值比 BTO 块状单晶的数值高一个数量级以上，这种光学非线性增强的主要原因归结于应力导致介电和极化率增强以及界面和 STO 层的贡献，从而表明了 BTO/STO 超晶格薄膜材料是一种很有应用前景的非线性光学材料．

2. **微米超晶格，又称光学超晶格**[19,38] 如果将纳米超晶格的尺度推广到微米超晶格，研究和考察光波在具有微米超晶格的介电晶体中传播和激发是否同样也能获得新颖的非线性光学效应．自 20 世纪 70 年代起，闵乃本等[19]系统地开展了微米超晶格的实验与理论方面的研究，首先在聚片多畴 $LiNbO_3$ 晶体中实现了准位相匹配，观察到了倍频光的增强，证明了可以利用微米超晶格获得倍频蓝光．采用提拉法生长 LN 单晶过程中所出现的生长条纹来诱导电铁畴的产生，从而形成了微米超晶格．而生长条纹可由生长条件的变化而产生．聚片多畴的制备为介电体超晶格的研究与应用提供了工作基础，同时光学超晶格的一系列理论也得到了

验证，可能有重要的应用前景．

在介电超晶格的物理常数在微米尺度内受到人工调制，形成微米超晶格结构，如果调制的对象是介电常量，这种介电超晶格称为光子晶体，光子在周期性介电常量介质中可用于抑制自发辐射，控制光的传播途径，构成新的光子器件．如果调制的对象是晶体的非线性光学系数，则为准位相匹配材料．如果晶体的弹性性质受到周期性调制，则形成声子材料，同样地可产生声的能带结构，只有位于导带的声波才能在声子晶体材料中传播，这些性质在新型的超声换能器、振荡器等方面有重要的应用价值．

实际晶体中，电子、光子和声子等同时存在，而且它们之间还存在着强烈的耦合作用，这显然是具有重要的基础研究意义与应用价值.

9.4.2 纳米结构材料[39,40]

纳米是一个尺寸度量单位，20 世纪 80 年代以后，才把它作为一种材料的定义．把纳米颗粒尺度限制在 1～100nm，纳米材料是指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜和块体，纳米材料是指在三维空间(x,y,z)中至少有一维处于纳米尺度范围，或由它们作为基元所构成的材料．

在纳米结构材料中，如果电子运动只在 x 方向上受到势垒的限制，而在 y,z 两个方向是二维自由的，这种纳米结构称为量子阱．如果电子运动在 x,y 两个方向都受到势垒限制，这种纳米结构称为量子线．如果电子运动在 x,y,z 3 个方向都有势垒限制，这种纳米结构称为量子点．换句话说，量子阱、量子线和量子点分别为二维、一维和零维量子结构，统称为低维结构．新型固态微电子，光电子器件的发展，依赖于半导体低维结构材料的发展，现人们在追求更新、更小、性能更优越的量子器件，这就需要对相应材料进行人工剪裁，而发展量子结构材料．

1. 量子阱材料的制备[41,42]　对红外探测器和大面积凝视成像阵列体系，量子阱(quantum well ,QW)结构被认为是有发展前

途的材料．在过去10多年以来，量子阱红外探测器（quantum well infrared photo dectector，QWIP）得到快速的发展，它与HgCdTe光电二极管相比，量子阱材料——GaAs/AlGaAs有许多明显的优点，如：材料的大面积均匀和造价低廉等．由GaAs/AlGaAs，InGaAs/InP，InGaAs/GaAs，GeSi/Si等量子阱材料所制成的量子阱探测器已证明具有优越的成像性能．

量子阱材料可采用MBE或MOCVD方法生长．MBE法生长时采用固体为源物质，而MOCVD法则以气体为源物质，这是两者的基本差别．以MBE法生长的这类材料，薄膜的均匀性，精细结构的控制和实时监控方面都有较大的优越性．MOCVD法生长GaAs和AlGaAs层数过程中，反应炉通入含有10%AsH_3的氢气作为As源，三甲基镓（TMGa）为Ga源，三甲基铝（TMAl）为Al源，红外加热使反应炉温度升至800℃，量子阱结构生长在GaAs(100)单晶衬底上，由50个周期5nm厚的GaAs和50nm厚的$Al_xGa_{1-x}As$超薄层组成．

从光致发光谱分析结果来看，采用MBE和MOVPE两种方法生长量子阱材料的质量来看，两者无甚大差别，均可用于生长量子阱材料．

2. 量子线材料的制备[43,44]　量子线（quantum wires，QWR）材料可采用自组织分子束外延（self-organized MBE）方法生长．例如HgSe量子线利用自组织MBE方法生长在图案衬底上，不同的衬底/缓冲层/生长层系统，例如GaSb/$ZnTe_{1-x}Se_x$/HgSe，GaAs/ZnTe/HgSe和GaAs/$ZnTe_xSe_{1-x}$/HgSe，x：0→0.98．实验结果表明，自组织的优点保证了HgSe定向生长的低维特性．

量子线材料也可采用金属有机物气相外延（MOCVE）方法生长，可成V型槽量子线．

3. 量子点材料的制备[45~47]　初期量子点（quantom dots，QD）的制备是利用光刻技术，先在二维异质结构材料上形成图案，然后通过湿法或干法刻蚀得到纳米尺寸的三维限制结构，但这种方法易于造成界面损伤，后来人们利用纳米结构自组织直接生长

量子点材料，此种方法，可以获得很少界面缺陷、位错少、质量好的量子点，这也是当前光电子信息功能材料研究的热点．

近几年来，人们利用Stranski-Krastanow(S-K)应变自组织生长模式原位生长量子点取得突破性进展．在MBE或MOCVD外延高应变材料S-K生长模式的过程中，外延生长起始阶段是二维层状生长，通常只有几个原子层厚，随着外延层厚度的增加，产生应变能不断积累，当达到某一临界厚度t_c时，外延生长则由二维层状生长转变为岛状生长，以便降低生长体系的能量，三维岛生长初期形成的纳米尺度的小岛周围是无位错缺陷的，用禁带宽大的材料将它包围起来，小岛的载流子便受到三维限制，称之为量子点．在生长的单层量子点基础上，重复上述生长过程，可获得量子点超晶格结构材料．这种自发形成的小岛，被用于半导体自组装量子点结构材料，如自组装InAs/GaAs，CdSe/ZnSe量子点材料等，它对大功率半导体激光器、光致发光、光纤通讯、光计算等方面有着广泛的应用前景．

9.4.3 纳米薄膜[39]

纳米薄膜大致可分为两类，一类是由纳米晶组成的薄膜，一般地称为纳米晶薄膜，另一类是将纳米颗粒镶嵌在另一基体材料中的颗粒薄膜，一般称为纳米颗粒镶嵌薄膜．由于纳米薄膜在光学、电学、敏感、催化等方面具有许多特性，因此它具有广阔的应用前景．

1. *纳米晶薄膜的制备*[48]　纳米晶薄膜的制备方法有液相法，如溶胶-凝胶法，电沉积法等；气相法，如调整超微粒子沉积法和直接沉积法等．

现仅举一实例来说明纳米晶薄膜的制备与其特性：SnO_2薄膜具有较高的气敏性能，功耗小，响应快，一致性好等优点，特别对微型传感器件有潜在应用价值．

SnO_2薄膜的制备主要有蒸发法、溅射法、化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等，溶胶-凝胶法与其他方法相比，不仅工艺设备简

单，用料少，成本低等优点，而且该方法制备的薄膜具有多孔状结构，表面积大，有利于在气敏方面的应用．

以 $Sn(OH)_4$ 水合胶体为原料，采用溶胶-凝胶方法在 Si 基片上可制备出 SnO_2 纳米晶薄膜，利用差热、热重、X 射线衍射和原子力显微镜对 SnO_2 纳米晶薄膜进行分析，研究结果表明：在 600℃温度条件下烧结结晶的纳米晶 SnO_2 薄膜表面平整，具有金红石结构（空间群：$D_{4h}{}^{14}$-$P4/mnm$），平均粒度在 10nm 左右，在所制成的气敏器件，在常温下对乙醇蒸汽具有非常优异的选择性能．

2. 纳米颗粒镶嵌复合薄膜的制备[39] 纳米颗粒镶嵌复合薄膜具有广泛的应用前景，其特性随膜的组成、各组成间的比例、工艺条件等参数变化而变化，具有人工控制复合膜的特性．

现仅举一实例来说明此种薄膜的制备方法与特性：采用射频磁控溅射技术，在玻璃衬底上可制备出纳米 GaSb 颗粒均匀地镶嵌在 SiO_2 介质中的复合薄膜．透射电镜观察表明，纳米 GaSb 颗粒均匀地镶嵌在 SiO_2 介质中，X 射线衍射显示出 GaSb(111)，GaSb(220)和 GaSb(311)典型的面心立方闪锌矿结构特征（空间群：T_d^2-$F\bar{4}3m$），复合薄膜的室温光吸收谱表明，吸收边发生了较大的蓝移，并且此蓝移量随 GaSb 的颗粒的尺寸减少而增大，而 Raman 散射峰有较大的红移量及宽化等新颖现象发生．纳米 GaSb-SiO_2 镶嵌复合薄膜，可用于各种超快速光开关和光电子器件等方面．

参 考 文 献

[1] 吴锦雷、吴全德主编．几种新型薄膜材料．北京：北京大学出版社，1999

[2] 薛增泉、吴全德、李浩编著．薄膜物理．北京：电子工业出版社，1991

[3] 孟广耀编著．化学气相沉积与无机新材料．北京：科学出版社，1984

[4] 张克从、张乐潓主编．晶体生长科学与技术（上册，第七章）．北京：科学出版社，1997

[5] L 埃克托瓦著，王广阳、张福初、梁民基译．薄膜物理学．北京：科学出版社，1986

[6] 张克从．张乐潓主编．晶体生长（第五章）．北京：科学出版社，1981

[7] 周均铭著．分子束外延及相关的单晶薄膜生长技术，(见[4] 下册第八章). 1997
[8] Shinokara M, Takaoka, G, H, Usui H, et al.. Nucl, Instrum. Meth. 1995(B95):576～579
[9] Binnig G, Quate C F. Phys. Rev. Lett.. 1986, 56(9):930
[10] Malessel L I. et al. Handbook of Thin Film Technology. 1970
[11] Ono K, Mano T, Nakamura K, et al.. Interface structures and formations ICCG-13/ICVGE-11, Abstrats 2001, G08(1):402
[12] Akazaw H. Surface structures and dynamics ICCG-13/ICVGE-11, Abstrats. 2001, G08(1):201
[13] Cheng L K, Bierlein J D, Foris C M, J. Crystal Growth. 1991(112):209～315
[14] 张克从、王希敏．科学通报．2001, 40(10):793
[15] Voronkova V I, Yanovski V K, Losevskaya T Yu O2a-S12-11, ICCG-13/ICVGE-11. Abstrats, 2001, 02a－S12(11):337
[16] Michael E, Hagerman, Poeppelmeier K R. Chem. Mater. 1995, 7(4):602～621
[17] 黄德群、单振国、干福熹．新型光学材料. 北京:科学出版社, 1991
[18] Sayer M, Sereenives K. Science. 1990:247
[19] 闵乃本主编. 探索新晶体. 长沙:湖南科学技术出版社, 1998
[20] Radojevie A M, Levy M, Osgood R M. J. Optics Letters. 2000, 25(/4):1034～1036
[21] 崔大复、陈凡、赵彤等．物理学报. 2000, 49(9):1878
[22] 吕惠宾、杨国桢、陈凡等．中国科学(A 辑). 2000, 30(10):935
[23] 杨国桢、吕惠宾、陈正豪等．中国科学(A 辑). 1998, 28(3):260
[24] 曹传宝、朱鹤孙、材料研究学报 2000(14)(增刊):1
[25] 程立森、张泽、李志坚等．物理 2000, 29(1):19
[26] 刘洪飞、陈弘、李志强等．物理学报. 2000, 49(6):1132
[27] 贺洪波、范正修、姚振钰等．中国科学(E 辑). 2000, 30(2):127
[28] 李述体、汪风益、彭学新等．半导体学报．2001, 22(5):604
[29] Karpov S Yu, Zimina D V, Makarov Yu N, et al. Phys. Stat. Sol. (a). 1999, (176):435
[30] Zhu Wei-dong, Zheng Fen-gang, et al. Materials Science and Engineering. 2000, 18(3):84～86
[31] Gu-Haoshuang, Huang Guiyu, Wang Shimin, et al. J. Synthetic Crystals. 1996, 25(1):54
[32] Cheng Jian-Gong , Meng Xiang-jian, Tang Jun, et al. Acta Physical Sinica. 2000, 49(5):1006～1009
[33] Zhang Yin, Wang-Hong, Shang Shu-xia. et al. J. Synthetic Crystals. 2000, 29

(2):168

[34] L. Langmuir, J. Am. Chen. Soc. 1917(39):848

[35] Blodgett K B. J Am Chem. Soc. 1935(57):1007

[36] 赵彤、陈凡、吕惠宾等. 中国科学(A 辑). 2000,30(5):463

[37] 轩林震、潘少华、陈正豪等. 中国科学(A 辑). 1998,28(12):1107

[38] Lu Yan-Shen, Zhu Yong-Yuan,Chen Yan-Feng, et al. Physica. 2000,49(4):18

[39] 张立德、牟季美、纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社,2001

[40] 余金中、王杏华. 物理. 2001,30(3):169

[41] Li Na, Li Ning, Lu Wei , H. H. Tan. et al. Chinese Journal of Semicoudutors. 2000,21(5):441

[42] Tran Anh T. Wissmann H, Rogaschewski S, et al. J. of Crystal Growth. 2000, (214/215):40～44

[43] 李乐愚,张树霖,李志峰等,科学通报. 2000,45(13):1379

[44] 王占国. 物理. 2000,29(11):643

[45] 王占国、刘峰奇、梁基本等. 中国科学(A 辑). 2000,30(7):644

[46] 王晓东、刘会、牛智川等. 物理学报. 2000,49(11):2230

[47] Suo Hui, Xiang-Siqing, Zhu Yu-mei et al. Chinese Journal of Semiconductors. 2000,21(8):774

[48] 刘发民、张立德、贾俊辉等. 中国科学(A 辑). 2000,30(1):92

第十章 探索新型非线性光学晶体的途径

1961 年 Franken 等发现了晶体的非线性光学效应后，科学家们就认识到非线性光学晶体是实现激光变频的主要材料，从而人们便开始寻找非线性光学晶体材料.

根据晶体的电极化强度与光频电场之间关系

$$\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}E} = \sum_j X_{ij}{}^{(1)} + \sum_{j,k} X_{ijk}^{(2)}E + \sum_{jkl} X_{ijkl}^{(3)}EE + \cdots, \quad (10.1)$$

式(10.1)中 $X_{ij}^{(1)}$ 为晶体的线性极化率，$X_{ijk}^{(2)}$，$X_{ijkl}^{(3)}$，…分别为晶体的非线性极化率，各项极化率数值逐项下降几个数量级. 显然，二次项($X_{ijk}^{(2)}$)所引起的非线性光学就应最为显著. 晶体二阶非线性极化率为三阶张量，只有无对称中心的单晶，才能使其 $X_{ijk}^{(2)} \neq 0$. 因此，人们在探索非线性光学晶体初期，大都把目标集中在无对称中心结构的铁电晶体，于 1964 年首先实现了 KDP 型晶体的倍频效应[1]. 当年，Miller 提出[2]：对于一种晶体而言，如果它的倍频系数较高，那么它的线性光频极化率一般也较高，二者的关系可用如下表示：

$$X_{ijk}^{2w} = X_{ii}.\, X_{jj}X_{kk}.\, \Delta_{ijk}^{(2)}, \quad (10.2)$$

式中 X_{ijk}^{2w} 为晶体的倍频系数，X_{ii}，X_{jj}，X_{kk} 分别为 3 个主轴线性光频极化率，$\Delta_{ijk}^{(2)}$ 称为非线性光学晶体的 Miller 系数. 利用式(10.2)可以估算出非线性光学晶体的倍频系数. 这一经验规律在当时对寻找新的非线性光学晶体起到了重要作用，LN，LT 和 $BaTiO_3$ 等优良的非线性光学晶体就是在这一经验规律的指导思想下被发现的.

从 20 世纪 60 年代中期到 20 世纪 70 年代，随着新型非线性光学晶体陆续地被发现，积累了许多实验数据，科学家们便开始了对晶体的非线性光学效应的起源问题进行了大量研究，相继地提

出了多种理论模型，诸如：非谐振振子模型、双能级模型、键参数模型、键电荷模型和阴离子基因理论，以及用于有机晶体的非线性光学效应的电荷转移理论模型等. 这些理论模型的提出，不仅标志着人们对晶体的结构与其性能的相互关系认识日益加深，而且提高了人们对探索新型非线性光学晶体的理论水平.

1968年Kurtz和Perry等[3]发展了采用测定晶体粉末倍频效应的方法，用它来筛选潜在的非线性光学晶体. 随后，Tang等[4]进一步发展了Kurtz等所发明的粉末倍频方法，利用可调谐激光光源，改变不同波长，就可初步判断粉末样品的相位匹配范围.

从20世纪70年代中期到20世纪80年代，由于人们对晶体非线性光学效应的起源，即结构与性能间相互关系研究的进展和粉末倍频效应测试方法日益完善，促成了人们可以在理论指导下来探索新型非线性光学晶体材料，并相继地发现一批性能优良的非线性光学晶体材料，诸如BBO，LBO，KTP等晶体材料.

从20世纪90年代到现在，由于高科技的迅速发展，急需要各种各样新型材料，非线性光学晶体是当代新型材料的重要组成部分. 探索新型非线性光学晶体材料，不仅要从现有化合物或新发现的化合物中去寻找，而且更需要通过材料设计和晶体工程理论途径去探索，以便促成新型非线性光学晶体材料更快更深入更全面的发展.

回顾近40多年来非线性光学晶体发展的历程，在已经取得的成就的基础上，对探索新型非线性光学晶体的途径，作如下的简要阐述.

§10.1 非线性光学晶体的对称性范围[5]

晶体的对称性分为宏观对称性与微观对称性. 晶体的宏观对称性是其微观对称性的外在反映. 晶体的对称性是其最基本也是最重要的属性.

10.1.1 点群范围

非线性光学晶体(倍频晶体)最基本的属性要求无对称中心.晶体的宏观对称性只有32种点群,其中无对称中心的点群只有21种.根据晶体点群对称性和Kleinman近似全对称的共同要求,在21种无对称中心点群中只有18种才有可能具有二阶非线性光学效应.

若再进一步考虑到晶体相位匹配的要求,属于立方晶系的晶体,因不具有折射率的各向异性,因此,这类晶体不可能实现角度调谐相位匹配.这样,上述有可能具有非线性光学效应的18种点群中,只剩下16种点群晶体才具有非零的二阶非线性光学系数$\chi_{ijk}^{2\omega}$.在这16种无对称心的点群中,有5种点群晶体属于光学双轴晶,11种点群晶体属于光学单轴晶.这16种晶体点群为:C_1-1,C_s-m,C_2-2,$C_{2v}-mm2$,D_2-222;C_4-4,$S-\bar{4}$,$C_{4v}-4mm$,$D_{2d}-\bar{4}2m$,C_3-3,$C_{3v}-3m$,D_3-32,C_6-6,$C_{3h}-\bar{6}$,$D_{3h}-\bar{6}2m$,$C_{6v}-6mm$.寻找非线性光学晶体材料,只能在这16种点群所属的晶体中来寻找,否则就徒劳无益.

10.1.2 空间群范围

晶体的非线性光学性能(SHG)起源于晶体结构,首要的结构条件要求无对称中心.描述晶体结构基元排列规律性的对称性与周期性的为晶体的空间群,共计有230种.非线性光学晶体的空间群,只能是上述16种无对称中心点群所对应的同形空间群,共计113种,其中属于单轴晶的共74种,属于双轴晶的共39种空间群.熟练地识别与运用晶体所属某一空间群等效点系排列的规律性,对识别晶体的非线性光学效应的来源与设计新型晶体的结构型均起着关键性的作用.实际上,非线性光学晶体经常出现的空间群只有10多种.

§ 10.2　激光粉末倍频效应筛选法

1968 年，Kurtz 和 Perry 等提出了采用测定晶体粉末的倍频效应的方法来筛选潜在的非线性光学晶体. 粉末倍频效应的原理是，用脉冲激光照射一薄层晶体粉末，将所产生的二次谐波强度，与在同样测试条件下的标准晶体粉末(如 α-SiO_2 或 KDP 等晶体粉末)所产生的二次谐波强度进行比较，以此来决定其相对强度. 由于粉末的取向是随机的，所产生的倍频光的强度虽然不高，但仍然能反映倍频效应的相对大小和是否能够实现相位匹配. 粉末倍频效应实验装置如图 10.1 所示.

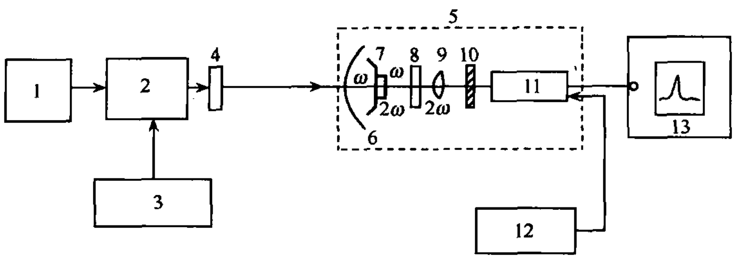


图 10.1　激光粉末倍频实验装置示意图.

1. He-Ne 激光器；2. YAG 激光器；3. 激光电源；4. 窄带滤波片；5. 暗箱；6. 抛物面反射罩；7. 样品盒；8. 基频滤波片；9. 短焦距透镜；10. 光栅；11. 光电倍增管；12. 高压电源；13. 示波器.

KIO_3，$LiIO_3$，$HCOOLi \cdot H_2O$，$CO(NH_2)_2$ 等和一些金属有机配合物 $Cd[CS(NH_2)_2]Cl_2$ 等具有优良性能的非线性光学晶体，首先都是利用粉末倍频效应法实验找到的.

1981 年，Tang 等进一步发展了 Kurtz 等所发明的粉末倍频测试方法，他们利用可调谐的染料激光器作为入射光源，改变不同的入射波长，从粉末倍频信号的强度变化来确定可相位匹配的截止波长，从而使得在生长大单晶之前就可以判断该晶体所能使用

的波段范围.

1986 年,Velsko 等[6]利用直径只有几百微米的球形小晶体,将其浸入折射率与其相匹配的油中,在多维旋转的载晶器上,旋转球形小晶体的情况下,找出入射波的相位匹配方向,测出其倍频信号强度,并与晶体定向方位联系起来,便可测得该种晶体的有效倍频系数(χ_{eff}).这种方法同样可利用可调谐激光器以改变入射光波长,以便得到相位匹配的截止波长,这种方法可以节省生长块状单晶样品的时间.

上述这些实验方法,在数目繁多的化合物中来寻找非线性光学晶体,已广泛地得到了应用,同时在探索新型化合物的合成阶段,就可以确定此种化合物有无倍频效应以及其大小.分子设计——晶体工程学理论与激光晶体粉末倍频效应筛选法相结合,更有利于探索新型非线性光学晶体研究工作的进展.

§10.3 几种理论模型

自 Franken 等发现了非线性光学效应一年以后,1962 年,Armstrong 等就开始从理论上探索晶体非线性光学效应的物理过程,将晶体的倍频系数与其电子波函数联系起来,给出了由量子力学求解的晶体非线性光学系数公式,后来由于求解复杂的晶体能带波函数的困难,在处理晶体的非线性光学系数时,发展了许多种近似计算的方法,提出了多种理论模型.现对几种理论模型作如下简要介绍.

1. 非谐振振子模型[7~9] 这种理论是人们最早用经典物理的观点,来处理光与物质相互作用的理论模型.1965 年 Bloembergen 认为,晶体在激光照射下,电子的运动受到一种非简谐势的影响.电子所受的恢复力是非简谐性的,非简谐恢复力对应于非简谐势场,由此他便建立了电子运动方程式,从而可导出非线性介质中电极化的一般关系式,以此便可计算出非线性极化率.由于非简谐势的数值只能依靠经验来估计,因此,采用非谐振振子模型来处理晶

体的非线性光学系数时，所得到的理论计算结果只能停留在定性或半定量的水平.现在已很少有人再采用这种理论模型方法来处理晶体的非线性光学现象的发生.

2. **双能级模型**[10] 1969 年，Phillips 和 Van Vechten 提出了双能级模型.这种理论模型是将晶体中所有能带简化为两个能级，即导带和价带，采用导带和价带之间的平均带隙 E_g 来近似计算晶体的非线性光学系数.

利用这种近似计算方法来计算金刚石结构型、闪锌矿结构型和纤维锌矿结构型等具有四面体配位的晶体的二阶电极化率，在计算符号和能级上均可获得较满意的结果，但这种理论模型忽略了所有三能级间的电荷转移对晶体非线性光学系数的作用，因此，对许多类型的晶体不适用，从而使这种理论模型在应用上存在着很大的局限性.

3. **键电荷模型**[11~13] 1969 年 Levine 等以介电性的量子理论为出发点，由处理晶体的线性光学性质推广到非线性光学性质.认为晶体的线性极化率和非线性极化率，全部来源于价键成键区的过剩电荷 Δq 的贡献.他们利用已知的线性极化率实验值来确定键电荷 q，认为键电荷由两部分组成，一部分由成键原子的成键轨道重叠的贡献，另一部分由离子实不完全屏蔽的贡献.计算了 $A^{III}B^{V}$，$A^{II}B^{VI}$，$A^{IV}B^{IV}$，$A^{I}B^{III}C^{VI}$，$A^{I}B^{III}C_2^{V}$，…，$A^{II}B^{VI}C_4^{VI}$ 型不同结构型以及 $LiNbO_3$，$NaBa_2Nb_5O_{15}$，$LiTaO_5$，…，HgS 等晶体的非线性极化率，均获得了较满意的计算结果.但这种理论模型对于高度化离子性晶体，变得不能适用.

4. **键参数模型** 1974 年，Bergman[14]等认为，晶体的宏观倍频系数是单个化学键对微观倍频系数贡献的几何叠加，而单个化学键是产生非线性光学效应的基元.依靠实验值定出单个化学键的贡献，然后采用这些数值计算同一结构型晶体的倍频系数.用键参数模型计算碘酸盐晶体的倍频系数时，可获得较满意的结果.

5. **电荷转移理论** 1970 年，Davydov[15]等采用粉末倍频效应法，考察了几十种有机化合物的倍频效应，提出了电荷转移理论，

以后又经 Ouder[16]等加以发展，认为每个有机分子是产生非线性光学系数的基元. 若有机分子在电子跃迁时伴随着偶极矩的改变而有很大的改变，则这种分子对非线性光学系数的贡献最大，这种理论主要用于具有共轭 π 电子体系的有机化合物.

具有平面环状结构的苯环衍生物对产生大的倍频效应非常有利，特别是当苯环被电子施-受体基团取代后，由于电荷转换，使得这类基团产生很大的倍频效应.

施主基团一般是 NH_2，OH，OCH_3，Cl，Br，CH_3 等，而受主基团一般为 $N(CH_3)_3$，NO_2，CN，SO_3H 等.

利用电荷转移理论，已发现了一批倍频系数很大的有机化合物晶体，诸如 2-甲基-4-硝基苯胺(2-MNA)，2-4-二硝基苯丙氨酸甲脂(MAP)、3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧(3-POM)等有机化合物晶体.

6. **阴离子基团理论**[17~19] 自 20 世纪 70 年代初陈创天等对各种不同类型的氧化物晶体的非线性光学系数与其微观结构之间的相互关系进行了系统的研究，并于 1974 年提出了晶体的非线性光学效应的阴离子基团理论. 该理论的基本思想是，晶体的非线性光学效应是一种局域化效应，晶体中产生非线性光学效应的结构基元是阴离子基团与 A 位阳离子关系不大，晶体的非线性光学效应是入射光波与各个阴离子基团中的电子相互作用的结果. 晶体的宏观倍频系数是阴离子基团的微观倍频系数的几何叠加. 而阴离子基团的微观倍频系数可用基团的局域化分子轨道通过二级微扰理论进行计算.

所谓阴离子基团是指晶体的基本结构都是由各种不同取向的阴离子基团作为结构基元所组成的，诸如钙钛矿型与钨青铜矿型晶体的基本结构基元都是 MO_6 基团(M 为金属离子)、碘酸盐型晶体的基本结构基元都是 IO_3 基团，磷酸型晶体的基本结构基元都是 PO_4 基团等等.

利用阴离子基团理论，可对各种不同类型的氧化物晶体进行倍频系数的计算，诸如 $BaTiO_3$，$LiNbO_3$，$KNbO_3$，BNN、α-$LiIO_3$，α-

HIO_3,KDP,DKDP,ADP 等各种结构型的晶体,其计算结果与实验值均符合得较好.

在阴离子基团理论分析与计算的基础上,他们又提出了要使晶体具有大的非线性光学效应,必须满足如下 4 个结构条件:

(1)组成晶体的基本结构基元,必须是基团或分子,而不是简单离子.一个典型的离子晶体,离子间相互作用力为静电力,离子为球体,具有极高的对称性,这样就不利于产生大的非线性光学效应.共价键有很强的方向性,这对形成晶格的高度不对称性十分有利.在晶格中往往是原子间先结合成基团,然后基团与基团间再以 van derwaals 键结合,基团与阳离子间以静电力相互作用,从而形成含有阴离子基团的离子型晶体.整个晶体可以看作是基团与基团成紧密堆积,而阳离子填入基团与基团间的空隙中而构成的.

(2)阴离子基团的结构类型.由于晶体的宏观倍频系数是阴离子基团的微观倍频系数的几何叠加,因此,欲使晶体具有大的倍频系数,那就首先要求阴离子基团要具有大的倍频系数.随后,他们通过理论计算,总结出 3 种结构型的阴离子基团,有利于产生大的非线性光学效应:

(i)对 MO_6 氧八面体及其类似的基团,M 氧八面体畸变越大,基团的非线性光学效应也越大.

(ii)如果阴离子基团具有孤对电子,则有利于产生大的非线性光学效应.实验和理论计算均表明,IO_3 基团比 PO_4 基团的微观倍频系数大一个数量级,其原因在于 IO_3 基团具有一孤对电子,且对称性也低.

(iii)具有平面结构的基团,有利于产生大的倍频效应.具有平面环状结构的苯环衍生物,对产生大的倍频效应有利.当苯环被不同电子授、受体的基团取代后,由于电荷转移,使得这类基团产生大的倍频效应.其主要原因是,平面基团(其中包括环状和非环状结构的化合物)具有共轭 π 轨道,处于共轭 π 轨道的电子运动,具有很大的非局域性,在一定的因素作用下,易于发生电子云分布不对称;另外,当平面结构上联结具有不同电子施主、受主基团时,易

于产生电荷转移，因而降低了对称性，非线性光学有机晶体 MAP 就是一个很好的例证. 在某些无机化合物阴离子基团中，也可同样产生类似于有机化合物共轭 π 电子体系的电荷转移，例如 β-BaB_2O_4 晶体中的 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团就是一个具有共轭 π 电子体系.

(3)阴离子基团在空间的排列方式，要有利于该基团的微观非线性光学效应的几何叠加，而不是彼此相互抵消. 例如 Na_2SbF_5 晶体，尽管 SbF_5 基团具有大的微观倍频系数，但由于 SbF_5 基团在空间的排列方式不利于产生微观倍频效应，最终导致 Na_2SbF_5 晶体的宏观倍频系数很小.

(4)晶体单位体积内，对非线性光学效应有贡献的基团数目，要尽可能的多. AB 型晶体的非线性光学效应大的一个有利条件，就是 A—B 键最充分地利用了晶体的整个空间.

上述 4 个晶体结构条件，目前只有(1)，(2)两个条件，可以人为地加以选择；而(3)，(4)两个条件还无法作理论上的预测.

从非线性光学晶体材料使用的角度来看，一种晶体仅仅具有大的倍频系数，这只是它的一个必要条件，但并不是一个充分条件. 因为一种优良的非线性光学晶体，除了必须具有较大的非线性光学系数外，还要求能够实现相位匹配、高的激光损伤阈值、宽的透光波段、好的光学均匀性以及易于加工等.

从当前无机非线性光学晶体材料发展的情况来看，硼酸盐系列晶体的发展最有成效，以 BBO 晶体为起点，先后发现了 LBO，CBO，CLBO，BIBO，KBBF 和 SBBO 族（TBO，BABO，KABO）以及 YCOB，GdCOB，YGCOB 等多种著名的非线性光学晶体，这一大家族晶体结构与其非线性光学性能关系，都可通过阴离子基团理论获得合理的解释，显示出阴离子基团理论的正确性与其重要作用.

7. **双重基元结构模型**[20]　1987 年，许东等将无机非线性光学晶体中畸变八面体同有机非线性光学晶体的共轭体系电荷转移这两种理论结合起来，提出了探索新型非线性光学晶体的双重基元结构模型.

双重基元结构模型的设计是，在一个几何八面体的顶点上，有选择地配置各种有机和无机基团，通过八面体中心离子与它们之间的相互作用，以形成更有利于产生大的非线性光学效应的结构.在这种结构中，两种结构基元相互影响，而又结合成一体，并保证畸变八面体与有机共轭体系的微观倍频效应相互叠加，而不是相互抵消，从而可得到具有较大的非线性光学效应的新型晶体.

所设想的双重基元结构模型，如图 10.2 所示.

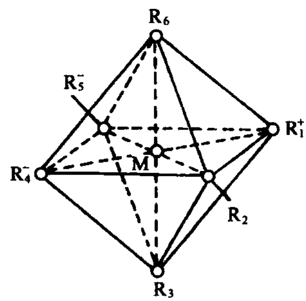


图 10.2　双重基元结构模型示意图.

在图 10.2 中，R 表示为分子、原子或基团，它们的配置原则如下：

(1)R_1，R_2，R_3 中至少有一个是极性共轭体.

(2)在极性共轭体的对角线上，偶极的取向应保持一致，并可形成由中心金属离子(M)参加的共轭大 π 键或是环状共轭体系.

(3)在中心金属离子(M)两端分别采用疏电子和亲电子能力强的分子基团或原子.

这种结构模型，有利于造成八面体畸变的微观环境和增加化学键的离子性.采用中心金属离子(M)的键桥作用，有利于增加有机共轭体系的长度，疏、亲电子基团将会增加共轭体系的偶极矩，如果再进一步考虑到一致排列取向的晶体结构因素，就可形成新型的非线性光学晶体.

根据双重基元结构模型设计思想与理论分析，金属有机配

(络)合物是实现双重基元模型的一个有效体系.为了验证双重基元结构模型的有效性,他们基于双重基元结构模型的理论分析,对金属有机络合物系列晶体进行了设计与实验研究,将硫脲及其衍生物与卤素元素作为混合配位体,并采用 α-SiO_2 粉末作为参比标准,测定了 $Cd[CS(NH_2)_2]Cl_2$, $Pb[CS(NH_2)_2]Cl_2$, $Cd[CS(NNH_2NH_2)_2]Cl_2$ 等粉晶的相对倍频效应,并生长了二氯二硫脲合镉 $Cd[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$, $Cd(H_5N_3S)Cl_2H_2O$, $Cd(C_4HgN_2S)_3Cl_2$, $Hg(C_4HgN_2S)_3Cl_2$ 等晶体,这些晶体都具有很强的倍频效应,并且有良好的物化性质,都不产生解理现象,其熔点也都显著地高于起始化合物晶体.从而开辟了一个金属有机络合(配合)物半有机晶体材料研究的新领域.

§10.4　无机非线性光学晶体材料设计[21,22]

材料历来是人类进步的重要里程碑,文明的支柱.材料的种类甚多,概括起来可分为基础材料和新型材料,但此两者并无绝对的界限.

无机非线性光学晶体材料属于新型材料,它属于当代信息材料的范畴,它是光电子科学技术发展所必需的材料,其中包括光通信、光存储和信息处理等不可缺少的材料.

设计之意为有意图、有目的地按实际需要进行构思、并预计其各种特性等之意.为了达到一定的目标或意图,便有各种各样的设计,诸如:工程设计、图案设计、服装设计、材料设计等等.

材料设计在国际范围内,现尚无确切的定义.可以说是通过理论与计算来预报具有特定性能的新材料.对于无机非线性光学晶体材料的设计,同样地可以说通过理论分析和计算来预报其组成、结构与性能以及其相互关系.显然,这是一项复杂与奥秘的研究课题,这也是人们认识自然与改造自然所要经历的最终目标,目前还很难完全做到,但由于凝聚态物理、量子化学、晶体学等相关基础学科的深入发展,计算机能力的空前提高,加之人们对晶体非线性

光学效应的起源以及预报的实验方法等方面的文献资料积累的越来越多.在现已取得的理论与实验技术研究成果的基础上,根据对新型非线性光学晶体材料的要求,可以运用分子工程学方法,对新型无机非线性光学晶体材料作某些探讨.

10.4.1 新型无机非线性光学晶体材料应具备的性质[22]

根据当前无机非线性光学晶体材料发展情况,对新型无机非线性光学晶体不仅要求具有大的倍频系数,而且还要求它的综合性能参数也要好,同时并易于生成优质大尺寸体块晶体.主要要求如下:

(1)在晶体使用的光谱波段范围内,要具有较大的倍频系数.

(2)晶体要具有适中的双折射率(Δn),最佳的双折射率(Δn)大小应在:$0.05 \leqslant \Delta n \leqslant 0.1$ 的范围内.过大的双折射率(Δn),不利于提高晶体倍频的转换效率.

(3)宽的透光波段范围:当前在应用上最需要的是能应用于深紫外($\lambda_{2\omega} \leqslant 193$nm)波段的无机非线性光学晶体材料,和能应用于远红外波段(4～20μm)之间的无机非线性光学晶体材料.

(4)高的激光损伤阈值:要求晶体的本征光损伤阈值要高,这种晶体能够获得更高的能量转换效率.

(5)好的化学稳定性与热稳定性,不潮解,高的力学性能,易于加工等.

如何能够获得具有上述这些性质的新型无机非线性光学晶体,这必然要进行一系列探索性研究,诸如:晶体结构选型、晶体试样的化学合成、激光粉末倍频测试、物相分析、晶体结构分析、单晶生长、晶体性能测试等一系列研究工作,这一系列工作便构成了新型无机非线性光学晶体材料设计的全过程,设计的起点是从构成无机化合物晶体中原子或基团开始进行研究,最后使其成为新型无机非线性光学晶体材料.

10.4.2 探索新型无机非线性光学晶体的结构选型[22,23]

结构选型在探索新型无机非线性光学晶体全过程中占有头等重要的地位，并起着"路标"式的关键性作用.无论从现有的无机化合物晶体结构数据库中去寻找，或是自行设计新的结构类型，均存在着晶体结构选型的问题，在这方面阴离子基团理论模型均起着重要的理论指导作用.

晶体的非线性极化率是由晶体的组成和结构所决定，可以把这种关系划分为几何因素和物理因素[23].作为二阶非线性光学晶体材料，晶体空间结构必须是无对称中心的，此为几何因素的要求.从物理因素来看，就电子结构而言，π 轨道一般比 σ 轨道对非线性的贡献要大.在共轭体系中，特别是类芳香苯环体系中的价电子的离域性，使这些体系可能产生大的电荷转移，同时在外加光频电场的作用下，能够产生大的诱导极化作用.

通过阴离子基团理论和电荷转移理论，现已知有两种结构选型对无机晶体的非线性光学效应具有增强的作用，一种是氧八面体畸变结构基元，诸如钙钛矿型、钨青铜型和 KTP 型晶体等非线性光学晶体的畸变八面体结构基元.另一种是具有共轭 π 键类芳香苯环平面结构基元，如 BBO 晶体的$(B_3O_6)^{3-}$平面六元环结构基元.此两种结构基元对增强晶体的倍频系数均得到了充分证明.

近 20 多年来，人们对硼酸盐新型非线性光学晶体材料的探索，引起了不少国家的材料科学家们的重视与兴趣.硼酸盐化合物种类繁多，结构多样，为探索新型晶体材料提供了一个十分有利的条件.由于硼氧键有利于紫外光透过，使硼酸盐晶体在紫外和蓝绿光谱应用方面，具有独特的优势，现已发现一批性能优异的硼酸盐非线性光学晶体材料，从晶体的硼氧基团结构基元出发，这些晶体的基本结构基元可划分为 B_3O_6，B_3O_7 和 BO_3 三种主要类型[24].BBO 晶体的硼氧结构基元为 B_3O_6 基团，而 LBO，CBO，CLBO 晶体的硼氧结构基元为 B_3O_7 基团，KBBF，SBBO，TBO，BABO，KABO 和 YCOB，GdCOB 等晶体的硼氧结构基元为 BO_3 基团.从

基团理论出发,计算得出硼氧阴离子基团的微观二阶极化率大小排列的顺序为$x^{(B_3O_6)}>x^{(B_3O_7)}>x^{(BO_3)}>x^{(BO_4)}$,这一结构判据对发现一系列硼酸盐非线性光学晶体起到了重要作用.

BBO晶体的基本结构基元是B_3O_6平面基团,这种基团是由3个平面三角形BO_3基团所构成.BBO晶体结构中所包含的B_3O_6平面六元环(类芳香苯环)垂直于极轴排列,使BBO晶体具有大的共轭π键,而产生大的微观二阶极化率,这种空间排列有利形成大的宏观倍频系数(约为KDP晶体的6倍),故使BBO晶体首先在紫外区成为最优异的倍频晶体材料,但由于BBO晶体具有大的共轭π键,而导致大的双折射率($\Delta n=0.12$)自由带宽的限制,不利于提高晶体的能量转换效率.

LBO(LiB_3O_5)[25],CBO(CsB_3O_5)[26],CLBO($CsLiB_6O_{10}$)[27]这三种晶体的基本结构基元均为B_3O_7基团,这种基团是由两个平面三角形BO_3基团和一个四面体BO_4基团所构成的.此三种晶体的阳离子都是碱金属离子(Li^+,Cs^+和Li^++Cs^+),而且CLBO晶体可以看作是CBO与LBO按1:1有效谐调的结合,而保留了LBO,CBO晶体的优点,并可较易于生长优质大尺寸CLBO晶体.这三种晶体的非线性光学性能来源均与阴离子基团B_3O_7密切相关,但从晶体的结构来看,这三种晶体虽然都是无对称中心,而结构类型却截然不同,现将LBO,CBO和CLBO三种晶体的对称性列入表10.1中,这三种晶体虽然都具有紫外透过波段宽、非线性光学系数较大、光损伤阈值高的共同特点,但它们对称性不同、有效倍频系数也不同.它们虽然都具有B_3O_7基团,但B_3O_7基团如何在晶体结构中排列的?现尚无法从理论上能够获得预报.

同样,对于含有BO_3基团晶体,例如:从KBBF($KBe_2BO_3F_2$)晶体逐步衍变出来SBBO($Sr_2BeB_2O_7$)族晶体系列,这些晶体产生倍频效应的主要结构因素都是BO_3基团,但BO_3基团在晶体结构中的排列方式以及其数目的多少,从理论上也是无法加以预报的.

表 10.1 LBO，CBO 和 CLBO 三种晶体的对称性比较

晶　体	晶　系	点　群	空间群	晶胞参数
LBO	斜方	C_{2v}-$mm2$	C_{2v}^{9}-$pna2_1$	a=0.84473nm b=0.73788nm c=0.51395nm Z=4
CBO	斜方	D_2—222	D_2^4-$P2_12_12_1$	a=0.6213nm b=0.8521nm c=0.9170nm Z=4
CLBO	正(四)方	$D_{2d}-\bar{4}2m$	$D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$	a=1.0494nm c=0.8939nm Z=4

如果在理论上已经知道晶体非线性光学效应来源于某一阴离子结构基团，可以通过晶体同型取代的方法来发现或研制新型晶体，例如 KTP($KTiOPO_4$)晶体的非线性光学效应主要来源于结构中畸变 TiO_6 八面体[28]，在保持晶体对称性(点群 C_{2v}-$mm2$，空间群为 $Pna2_1$)不变的情况下，将晶体中的 PO_4 四面体置换成 AsO_4 四面体，便可获得晶体对称性不变的非线性优良的 $KTiOAsO_4$(KTA)晶体[29]，或将 KTP 晶体结构中 K^+离子置换成 Rb^+离子，可获得对称性不变的非线性优良的 RTP($RbTiOPO_4$)晶体.

在一族新型的稀土钙氧硼酸盐[$ReCa_4O(BO_3)_3$]($Re=La^+$，Nd^{3+}，Sm^{3+}，Gd^{3+}，Er^{3+}，Y^{3+})晶体[30]中，它们的对称性都是相同的(点群：Cs-m；空间群：C_S^3-Cm)可以寻找出 YCOB[$YCa_4O(BO_3)_3$][31]，GdCOB[$GdCa_4O(BO_3)_3$][32]，GdYCOB[$Gd_xY_{1-x}(Ca_4O(BO_3)_3$][33]等新型非线性光学晶体以及 Nd:YCOB[34]，Nd:GdCOB[35]，Yb:YCOB[36]，Yb:GdCOB[37]等激光自倍频晶体，这些晶体系列的发现，其关键在于人们已了解到 BO_3 基团具有较大的微观倍频系数，据此才从 $ReCa_4O(BO_3)_3$ 化合物中寻找新型非线

性光学晶体和激光自倍频晶体.

当前确定晶体结构选型的理论基础是阴离子基团理论,根据这一理论分析与计算来探索新型无机非线性光学晶体的结构选型,运用计算机自动搜索程序,从材料知识库中查找所需要的化合物的基团类型,再从无机单晶结构数据库中搜索单晶结构数据.如果在数据库中没有发现拟寻找的目标化合物结构类型,那就需要根据理论计算结果,开展分子设计研究,提出适宜的结构模型,这是当前存在的研究难题,到目前为止,尚无一种优良的无机非线性光学晶体材料,完全是由分子设计而来的,有待进一步发展与深入的探讨.

10.4.3 晶体结构选型确定后的几项重要的研究工作

1. *固态化合物的合成研究* 根据选定的目标化合物结构选型,进行固态化合物的合成,这是无机化学家的一项研究任务,一般多采用固态高温化学反应法来合成,此关系到固态反应的类型,固态反应步骤,固态反应机理、决定固态反应的内在因素与外界条件等影响的研究内容[38],能够合成出一种新型目标化合物,这是一项新颖、复杂而深奥的研究成果.

2. *X 射线物相分析与激光粉末倍频效应的测定* 对合成出的固态化合物进行 X 射线物相分析的目的是为了确定化合物名称,以便判断是否是所需要化合物类型.进行激光粉末倍频效应的测定是为了初步确定倍频效应的大小以及能否实现晶体的相位匹配.

3. *相图和相变的研究* 相图是根据相律来描述物质组成与温度、压力之间的相互关系.相图对晶体生长而言是起着战略地图的作用,也是设计新型晶体生长方法的理论根据.相变是某一物质体系在外界条件改变时,所发生的状态变化.固态物质有无相变,这不仅涉及到晶体生长方法和配料成分,而且与晶体生长后的热处理工艺有联系.因此研究新合成的固态化合物的相图与相变是十分必须的.

4. 测试单晶样品的培育 这里所指的单晶样品有两种，一种是测定晶体结构分析用的样品，另一种是测定晶体光学性能用的样品，两者的主要差别在于样品大小的尺寸(mm;cm)，均需要优质完整小单晶，通过单晶样品的培育，可初步掌握晶体的生长条件与晶体的结晶习性.

5. 单晶结构分析与其光学性能测定 采用四圆衍射仪来测定新型单晶样品的主要结构参数：点群、空间群和晶胞参数等，这是为全面研究晶体性质所必须的结构依据. 晶体光学性能测量，主要包括倍频系数大小、透光波段、折射率、抗光损伤阈值以及化学稳定性与热稳定性等. 以便综合判断各项参数与起初理论估算是否相符，同时，确定所生长的新型晶体有无商业化应用价值.

综上所述，以分子设计为起点来探索全新型的无机非线性晶体材料，确实是一项复杂而奥秘的研究工作. 它具有多学科交叉的性质，在这一工作全过程当中，需要量子化学家、无机化学家、晶体物理学家、晶体生长专家等通力合作而共同去探索，如获成功，确实是一项集体智慧与劳动的结晶.

§10.5 有机非线性光学晶体材料设计

自 20 世纪 70 年代初，有机非线性光学晶体材料的研究在国际范围内受到重视，而且发展很快. 有机非线性光学晶体的理论基础同无机非线性光学晶体一样. 有机分子在光频电场作用下同样产生电极化，电极化强度与光频电场呈正幂级数关系，可用分子的一阶、二阶、三阶极化率来表示，分别对应二阶、三阶、四阶张量. 它们的总极化强度可分别由晶体的一阶、二阶、三阶极化率 $\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$与光频电场作用来描述. 对于一种有机晶体要显示出宏观二阶非线性光学效应，一定是无对称中心的晶体.

有机非线性光学晶体与无机晶体相比，具有一些独特的优点，诸如有机共轭分子的非线性极化率要比一般无机晶体的高出 1～2 个数量级；响应时间快；光损伤阈值高；有机分子种类和结构多

样，分子可剪裁或修饰，对分子设计和组装上有很大的灵活性等，但同时也存在一些缺点，诸如熔点低、机械性能差、热稳定性差、一般具有过大的双折射率等. 要获得可供实际应用的有机非线性光学晶体材料是比较困难的.

有机非线性光学晶体材料设计可分为两种类型，即有机化合物晶体材料设计和半有机晶体材料设计，现仅分别而简要地加以阐述.

10.5.1 有机化合物非线性光学晶体材料设计[39]

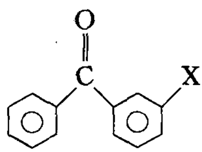
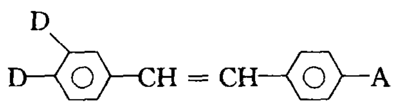
有机化合物晶体的非线性光学效应是其结构中分子的微观非线性效应的几何叠加的结果，晶体的二阶极化率($\chi^{(2)}$)的大小，不仅取决于分子的二阶极化率的大小，而且还取决于分子在晶胞中排列的取向，因此，有机化合物非线性光学晶体材料的设计，包括两个方面的研究内容，其一为寻求分子的微观二阶极化率(β)的最佳值；其二为寻求最佳微观二阶极化率(β)叠加后所产生的晶体最佳的宏观二阶极化率($\chi^{(2)}$). 通常称前者为分子设计，后者为晶体工程.

1970 年，Davydov[15]等采用激光粉末倍频效应法，考察了几十种有机化合物的倍频效应，分析了有机化合物晶体的电子结构，提出了电子转移理论，此种理论认为，有机晶体的宏观二阶极化率($\chi^{(2)}$)是分子微观二阶极化率的几何叠加，而分子微观二阶极化率(β)决定于共轭分子(如芳香族化合物分子)及其衍生物内部电荷由施主基团转移到受主基团的结果. 随后，运用量子化学二级微扰方法可计算出分子的二阶微观极化率(β)的大小，从而进一步推动了有机化合物非线性光学晶体材料的发展. 经过大量计算结果表明，对于有机分子的二阶极化率(β)问题，得出了三点重要结论[39]：

(1)有机分子的二阶极化率(β)是施主和受主基团通过共轭效应而发生电荷转移的结果. 若施主和受主基团的电负性差值大或者共轭体系较长，都会增大有机分子的二阶极化率(β)值.

(2)对于有机共轭分子而言，β 值不仅与基团的偶极矩大小有关，而且与激发态与基态的能量差有关. 分子基态偶极矩小，而基态与激发态之间跃迁偶极矩大，光激发态与基态的能量差与倍频光子能量相近时，分子的 β 就会有较大的增强.

(3)有机共轭分子的二阶极化率(β)是共轭 π 键和 σ 键共同贡献的结果，但共轭 π 键的贡献是主要的.

上述这三点结论就为有机化合物非线性光学晶体材料的分子设计指明了方向，设计的分子要具有施主-受主基团的较长共轭 π 键体系，分子的基态偶极矩要小，激发态偶极矩要大，这样形成的有机化合物分子可具有较高的微观二阶极化率 β. 也就是在这种分子设计思想启示下，从 20 世纪 70 年代中期到 20 世纪 80 年代发现了一批倍频系数很大的有机化合物非线性光学晶体. 诸如酮衍生物  晶体，其倍频系数约为 LN 晶体的 d_{31}值的 400 倍. 二苯乙烯衍生物  ，其中 MMONS 的粉末倍频效应为尿素的 1250 倍.

在有机化合物非线性光学晶体发展的历史过程中，有一段时期内，人们在探索新型晶体材料时，把注意力多集中在一些具有高极化率 β 的分子方面，但这是探索非线性光学晶体材料的一个必要条件，而不是一个完全充足的条件. 一种优良的非线性光学晶体材料还有其他附加条件，例如如何解决由于芳香族环状平面共轭体系中的电荷转移所导致的红外吸收边的红移、由于共轭体系所造成的过大的双折射率和提高热稳定性以及化学稳定性等问题，正因为存在着这些问题，大大限制了有机化合物非线性光学晶体应用范围. 因此在设计有机化合物非线性光学晶体材料时，不仅要重视其具有大的微观二阶极化率(β)，还要本着实用的要求，尽量设法克服有机化合物晶体所存在的弊端，这是晶体工程的问题也

是有待进一步研究解决的科学难题.

在进行晶体工程研究时,首先遇到的一个问题就是具有大的微观二阶极化率(β)的有机化合物分子在构成晶体时,就不一定是无对称中心的晶体.时至今日,尚没有出现由分子的性质来预言其组成晶体结构的理论方法[40].有机化合物晶体的结构基元为各种各样的有机分子,并依其无限组合的方式决定了晶体结构的内涵.根据有机化合物晶体的紧密堆积原理,具有对称中心的结构比不具有对称中心的结构更能有效地进行紧密堆积,使其晶体结构体系更趋于稳定状态.当有机化合物中包含有不定域共轭π键体系时,而使晶体结构有利于二次谐波发生(SHG),但由于偶极-偶极稳定化等原因,而又使晶体倾向具有对称中心结构.加之作为一种有应用价值的非线性光学晶体材料而言,还要考虑其他因素,诸如:透光波段、相位匹配容量、热稳定性能等,那就使得设计新型有机化合物非线性光学晶体材料的工作,变得更加复杂而奥秘了,一时人们还很难完全做到.

设计具有高微观二阶极化率(β)的分子在晶胞中排列成具有非对称中心的晶体,有如下几种途径[39,40]:

(1)人们可以利用手性的概念,在设计有机化合物非线性光学晶体材料时,可以在被组装的分子基元上“修饰”上手性基团,例如在具有大的微观二阶极化率(β)的硝基苯分子上“修饰”上具有手性特征的L-脯氨醇基团后,就可形成了N-4-硝基苯-L-脯氨醇晶体(NPP晶体),该晶体的点群为C_2-2,空间群为C_2^2-$P2_1$,熔点为116℃,此种晶体可用于二极管(LD)倍频、参量振荡等.

(2)在被组装的分子基元电荷转移轴的侧端“修饰”一些不对称基团,如$-CH_3$,OCH_3,CHO,$-NH_2$等.以便阻碍偶极间相互作用,从而促成了分子基元为非中心对称.在硝基苯胺分子上“修饰”上$-CH_3$基团,便成了无对称中心的2-甲基-4-硝基苯胺(MNA)晶体的形成.MNA晶体的点群为:C_s-m;空间群:C_s^4-Cc.MNA晶体的电光优质因子为LN晶体的2.7倍.

(3)在被组装的分子基元中,引入一些具有高电负性的原子

(诸如卤素,O,S,N 等)的取代基,由于这些取代基的存在,当这些具有取代基的分子基元构成晶体时,在晶体中易于氢键的形成,削弱了原有的静电作用.氢键的存在,不仅有利于晶体无对称中心,而且提高了晶体的力学性质.

(4)调整有机分子间的相互作用.

设计具有所要求性质的有机化合物晶体,首先要设计出具有要求性质的有机分子,但有机分子在形成晶体时,并不一定能够是原来所要求的性质,其原因在于晶体结构中存在着有机分子间的相互作用,如何调整晶体结构中有机分子间的相互作用,以适应所要求的性质,至今在理论上仍是尚未解决的科学难题.

利用微观二阶极化率(β)和分子激发态、基态偶极矩有关,为了促成非中心对称空间群的产生,必须减小分子基态的偶极矩.这样不仅有利于提高分子的 β 值,而且又有利非中心对称空间群的产生.典型的例子是 Z*yess* 等成功地设计出了 3-甲基-4-硝基吡啶-1 氧(POM)分子,促成了 POM 晶体无对称中心.POM 晶体的空间群为:D_2^4-$P2_12_12_1$,熔点为 135℃左右,为一优良的有机非线性光学晶体.

有机分子中引入施-受主基团和共轭体系的增大往往能有效地增强晶体的倍频效应,但同时会造成吸收边的强烈红移,而大大地降低晶体材料的透光性能.基于此种情况,研制有效的优质紫外有机化合物晶体材料应遵循如下原则[41]:(1)分子母体是小共轭分子,取代温和的受主基团和施主基团,这可以有效地改善晶体材料的透光性能;(2)晶体材料倍频效应的提高不能单从增加分子的共轭体系来实现,这往往是以强吸收边红移为代价的,而应在保证有足够大的微观二阶非线性极化率 β 的基础上,通过合理的基团取代来改变有机分子在晶体中的排列方式,从而增加非线性光学系数由微观向宏观的转化率,使所设计的晶体结构更为合理,在不影响晶体透光性的基础上达到增强晶体材料的非线性光学效应的目的;(3)分子间的氢键以及两性离子对提高非线性光学晶体材料的热稳定性和机械性能,以及晶体的生长习性都有良好的效果,这

是将无机和有机晶体材料的优点有机地结合在一起的有效途径.苯基脲晶体就是在这样思想指导下研制出来的一种新型有机倍频晶体材料.苯基脲晶体的点群为 C_2-2,空间群为 $P2_1$,这是能实现非线性效应由微观向宏观转化率最大的 4 个点群之一.苯基脲的粉末倍频效应约为尿素的 11 倍.截止波长为 290nm.这是通过合理的分子设计,能有效地制备出非线性效应强、透光性能良好的有机倍频晶体材料一个实例,并可生长成体块晶体.

10.5.2 半有机非线性光学晶体材料设计

半有机晶体可分为两类,一类为有机盐类晶体,另一类为金属有机配合物(络合物)晶体.

1.有机盐类非线性光学晶体材料设计[42,43,44] 人们对有机盐类非线性光学晶体的研究,开始于最简单的甲酸盐类晶体,发现了一系列甲酸盐非线性光学晶体,其中一水甲酸锂(LFM)晶体研究得最为透彻,早在 20 世纪 80 年代初,人们就用 LFM 晶体制成激光倍频器件,在国际市场上出售.这类晶体材料设计是较简要的,而将甲酸(有机酸)与无机碱性化合物相反应即变成甲酸盐[42].例如:$HCOOH + LiOH \rightarrow HCOOLi + H_2O$,再以 HCOOLi 为晶体原料,采用水溶液法即可生长出一水甲酸锂($HCOOLi \cdot H_2O$)晶体.

1983 年许东等[43]根据精氨酸分子所具有的性质,发现了性能优良并易于生长成优质大尺寸 LAP 晶体,它是一种碱性 L 精氨酸分子和无机酸 H_3PO_4 分子构成的有机盐类晶体,晶体中 L 精氨酸分子和 H_3PO_4 分子间的摩尔(mol)比为 1∶1,其化学式可写成 L-Arg · H_3PO_4 · H_2O,式中 Arg = $NH_2C(NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$,分子两端的羧基(—COOH)和胍基 $NHCNH_2NH$—形成较大的偶极矩,晶体中的($H_2PO_4^-$)基团是一个畸变的四面体.L-Arg 分子的偶极矩与 $H_2PO_4^-$ 畸变四面体形成的偶极矩两者的排列方向,对增大 LAP 晶体具有较强的非线性光学效应有利.若将 LAP 晶体中胍基团中的活性氢、氨基基团、结晶水中的氢以氘置换,就构成了 DLAP 晶体,其化学式可写成

[$N(D_xH_{2-x})_2^+NCOOCH_2CH(ND_gH_{3-g})^+COO^-\cdot D_2PO_4^-\cdot D_2O$]，该晶体的结构类型没有改变，但晶体性质得到了进一步改善[39].

由于 Arg 分子具有碱性易与各种无机酸相结合而生成精氨酸盐，利于酸碱相结合原理，现已生长出一系列 LAP 族非线性光学晶体[44]. 诸如 $Arg\cdot 2H_3AsO_4$，$Arg\cdot 2H_3PO_4$，$Arg\cdot 2HIO_3$，$Arg\cdot 2HNO_3$，$Arg\cdot 2HF$，$Arg\cdot 2HCl\cdot H_2O$ 和 $Arg\cdot 2HBr\cdot H_2O$ 以及 $Arg\cdot HCOOH$ 等晶体.

2. 金属有机配合物(络合物)非线性光学晶体材料设计[45,46]

近些年来，对金属有机配合物非线性光学晶体研究，已成为这一领域中颇受人关注的研究课题. 与有机化合物相比，金属有机配合物具有多样化的结构和更好的热稳定性. 中心金属原子或离子不仅可以充当电子施主和受主，还可以充当连接电子施主和受主的桥梁，通过改变金属有机配合物中心金属原子或离子可以有效地调控配合物的物理化学性质. 同时含有机配体和中心金属原子或离子的配合物还有如下特点[45]：(1)金属有机配合物具有较多的吸收谱带，如紫外—可见光区的金属到配体或者配体到金属的电荷转移跃迁. (2)基态和激发态间的能级差较小. (3)中心金属原子或离子能够以多种氧化态存在，配位环境也可以不同. 因此，可以调制中心原子或离子和配体来优化有机配合物晶体材料的非线性光学性质，并可提高晶体材料作为器件的加工处理性能.

结合了无机和有机化合物非线性光学晶体两者的优点，而提出的双重基元结构模型[20]，开辟了一个金属有机配合物非线性光学晶体材料研究的新领域. 为了验证双重基元结构模型的有效性，进行了一系列晶体材料的设计、合成、生长和晶体性能测试等工作，首先以硫脲及其衍生物与卤素为混合配位体；以 Cd，Pb，Co，Hg，Zn，Fe，Mn，Ni 为中心金属离子进行了系统研究. 作为这种新型金属有机配合物非线性光学晶体材料的实例，已经在硫脲体系中，将较小的共轭体系和金属离子相配(络)合，并接上单一或两种其他原子或大共轭体系分子，构成了一系列非线性光学晶体材料，

并均已生长出较大尺寸体块单晶体，诸如 $Cd(H_5N_3S)Cl_2 \cdot H_2O$ (TSCCC)晶体、$Hg(C_4HgN_2S)_3Cl_2$(ATMC)晶体等. 这些晶体都具有很强的倍频效应，双折射率较小，不解离，其熔点也显著地高于其起始化合物晶体.

为了获得具有较大倍频系数的金属有机配合物晶体，首先须合成出具有较大的微观二阶极化率(β)的非中心对称的有机分子，然后再通过包合现象、晶体生长或 LB 膜技术等手段来组装分子，使其能够定向有序按晶体点阵排列，进而使晶体材料具有大的宏观二阶非线性光学系数.

通过分子自组装形成金属有机配合物晶体后，原来具有对称中心空间群的配体可能变成非中心对称. 例如 Schiff 碱配体 $CH_3OC_6H_4CH=NNHCSNH_2=L$ 是中心对称的. 而当它(L)同 Zn 形成配合物时，则结晶成为无中心对称的晶体，空间群为 C_s^4-Cc，此种配合物晶体的倍频效应为尿素的 7 倍.

另外，将手性配体引入配合物是合成非中心对称金属有机配合物晶体的有效手段. 分子识别及分子自组装一般与分子间氢键、Van der Waals 力等相互作用有关，利用金属配合物作为主体，来识别有机客体分子是消除客体分子的晶体对称中心的另一途径.

金属有机配合物形式多样，容易裁剪，通过分子设计、晶体工程和超分子组装等途径，有可能探索开发具有应用前景的新型分子基 NLO 晶体材料.

§10.6　有机聚合物非线性光学材料设计[47~50]

近年来有机聚合物作为电光器件的新型材料有了较快的发展. 这类材料具有下列的优点：(1)比无机非线性光学晶体高 1～2 数量级的非线性光学系数. (2)高的激光损伤阈值(可达 GW/cm^2). (3)超快的响应时间(可达亚皮秒至 2 秒). (4)分子结构的多变性，易于实现分子的“剪裁”和材料的“形态工程”. 有机聚合物材料作

为电光器件的新型材料，不仅是因为这些材料具有良好的电光性能、优良的器件性能、低廉的价格，而且品种类别繁多，易于发展新的器件和产品.

目前研究有机聚合物非线性光学材料设计，多集中在具有线性电光效应的聚合物方面.这类聚合物通过外加电场，可对输入的光信号进行相位、振幅和强度的调制，这在光电子技术中，可广泛地用于光调制器、光开关和光波导器件等，这类电光材料的电光系数为三阶张量，因此这类有机高分子(生色团)及其集合体必须都是非中心对称的.为了使无定形有机聚合物满足非中心对称的条件，必然使其所含有的生色团分子具有一定的有序取向，这可通过极化技术加以实现.极化聚合物的宏观二阶极化率($\chi^{(2)}$)和生色团分子的微观二阶极化率(β)之间关系可表示为[48]

$$\chi^{(2)} = NF\beta < \cos^3\theta >, \tag{10.3}$$

式中，N 为聚合物中生色团数密度，F 为所有的局域场校正因子，$<\cos^3\theta>$为生色团偶极的平均取向因子.

在考虑了生色团分子间静电排斥作用后，$<\cos^3\theta>$可表示为

$$< \cos^3\theta > = \left(\frac{\mu E p f(0)}{5kT}\right)[1 - L^2(W/kT)], \tag{10.4}$$

式中，Ep，T 分别为极化电场强度和极化温度，μ 为分子偶极矩，$f(0)$为静电场下的局域场校正因子；$L(W/kT)$为以 W/kT 为变量的 Langevin 函数；W 为统计平均相互作用能.

W 由生色团分子间的取向力，诱导力和色散力三部分的加和表示

$$W = \frac{1}{R^6}\left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I\alpha^2}{4}\right), \tag{10.5}$$

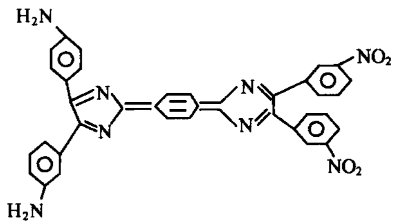
式中，R 为生色团分子间平均距离，α 是分子线性极化率，I 为分子电离势.

由式(10.2)可知，为了获得更大的宏观二阶极化率 $\chi^{(2)}$，必须提高聚合物中的 N，β 以及$<\cos^3\theta>$值.但随着 N 在聚合物中的增大，分子间的平均距离减小，中心对称的分子趋势增大，会导致

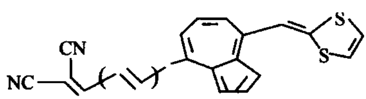
极化率(β)降低，因此 N 与 $\langle\cos^3\theta\rangle$ 之间必须优化处理.

在设计有机聚合物非线性光学材料时，根据式(10.2)提高生色团分子有效 β 值为首要目标，但它必须考虑聚合物在使用时的要求. 诸如：聚合物的热稳定性、化学稳定性和玻璃化转变温度 T_g 高低以及光损耗等问题.

如何才能获得高 β 值生色团分子，这是生色团的分子设计研究课题. 杨小震等[47]通过施-受体强度的调节、共轭长度的延长、共轭桥键的选择、辅助基的引入以及基团连接方式的改变等综合优化设计，合成出一些具有高 β 值生色团分子，例如



和



生色团的非线性最终是以极化薄膜的形式来应用的，因此人们在极化聚合物方面作了不少研究. 主客体掺质体系是最早研究的一类极化聚合物体系. 它是由具有非线性活性生色团客体溶于聚合物主体(如聚碳酸酯等). 这类聚合物材料的最大特点是制备简单，但由于主体聚合物与客体小分子相溶性的限制，客体生色团的含量往往较低，致使极化薄膜的宏观二阶非线性光学系数相对较小，而且由于客体的小分子以分散状态存在于聚合物中，其取向驰豫非常快，使得极化薄膜的非线性不断下降. 有待进一步研究. 另一类是将生色团作为侧键连接到聚合物(如聚酰亚胺基等)骨架上，这就成为侧链型极化聚合物，这类聚合物材料的优点，不仅是生色团的含量增大，改善了薄膜的光学均匀性，而且因为生色团不再是孤立的可自由运动的分子，在多数情况下侧链型聚合物的玻

璃化转变温度 T_g 要比掺质型聚合物的高，极化后薄膜的取向稳定性有所提高.

使无定形聚合物转化为极化聚合物的方法，主要有三种：强直流电场极化、光辅助电场极化和全光极化，其中，应用最为广泛的仍是传统的强直流电场极化. 强直流电场极化的基本原理如下：将一种含有非线性光学活性生色团的聚合物薄膜在玻璃化转变温度 T_g 附近，经强直流电场作用，强迫生色团分子沿电场方向取向，使原来完全无规则的微观聚合物结构转变成宏观统计意义上的非中心对称，这样在激光照射作用就可显示出宏观二阶非线性光学效应.

极化聚合物非线性光学材料和器件方面，经过近 20 年来的研究，特别是非线性光学系数以及与稳定性相关的问题，都可以说已经通过材料设计与优化得到或接近得到解决，但对其产生的机制等理论问题，还了解得不够清楚，对材料的使用细节，还缺少综合性研究. 均有待进一步研究解决. 实现极化聚合物综合性能全面优化，使其变成实际应用材料，材料设计将占有重要地位与作用.

有机聚合物非线性光学材料，既非多晶，更不是单晶体，但作为非线性光学材料，有共性所在，特在本书中作了点浅薄介绍.

参 考 文 献

[1] Zernike F Jr. J. Opt. Soc. Am. ,1964(54):1215

[2] Miller R C. Appl. Phys. Lett. . 1964(5):17

[3] Kurtz S K, Perry T T. J. Appl. Phys. 1968(39):3798

[4] Halbout JM. Z, Blit S. Tang C L. IEEE J. 1981(QE-17):531

[5] 张克从. 近代晶体学基础(上册). 北京:科学出版社,1998

[6] Velsko S P. SPIE. 1986(25):681

[7] Bloemkergen N. Nonlinear Optics, INC. Mass, Benjamin, New York. 1965 (3～6): 3～9

[8] Kurtz S K, Rokinson FNH. Appl. Phys Lett. 1969(10):62

[9] Garrent C G B. IEEE. J. 1968(QE-4):70

[10] Phillips J C,et al. Phys Rev. 1969(183):709
[11] Levine B F. Phys. Rev. Lett. 1969,22(15):787
[12] Levine B F. Phys. Rev. Lett. 1970(25):440
[13] Levine B F. Phys. Rev. 1973(B7):2600
[14] Bergman J G,Crane G R. J. Chem. Phys. 1970(60):2470
[15] Davydov B L,Derkacheva L D,et al. sov. Phys. JETP Lett. 1970(12):16
[16] Ouder J L,Leperson H. Opt. Commun. 1975(15):256
[17] 陈创天. 中国物理学报. 1976(25):146
[18] 陈创天. 中国物理学报. 1977(26):124
[19] 陈创天. 中国科学. 1977(6):579
[20] 许东、蒋民华等. 人工晶体. 1989(16):1～8
[21] 熊家炯主编. 材料设计. 国家"九五"重点图书. 天津:天津大学出版社,2000
[22] 陈创天. 熊家炯主编. 探索非线性光学晶体的分子设计学方法. 材料设计. 天津:天津大学出版社,2000:第二章
[23] 卢嘉锡、吴新涛、陈长章等. 中国科学通报. 1997,42(6):561
[24] 吴以成. 人工晶体学报. 2001,30(1):43
[25] Chen C J,Wu Y C,Jiang A D,et al. J. Opt. Soc. Am. 1989(B6):616
[26] Sasaki Y W,Nakai T,et al. Appl. Phys. Lett. 1995(62):2614
[27] Mori Y, Kuroda L,Nakajima S,et al. Appl. Phys. Lett. 1995(67):1818
[28] Zumsteg FC,Bierlein J D,Gier T E. J. Appl. Phys. 1976,47(11):4980～4985
[29] Bierlein J D,Vanherzeele H,Ballman A. A Appl. Phys. Lett. 1989,54(9):783
[30] Norrestam R,Nggren M,Bovin J O. Chem. Mater. 1992(4):737
[31] I wai M,Kobagashi T. Furnga H,et al. Jpn,J. Appl. Phys. 1997(36):L276
[32] Aka G,Kahn A-Haradi,Vivien D,et al. J. Solid state Inorg,Chem. 1996(33):727
[33] Furuya H, Yoshimura M, Kobayashi T, et al. J. Crystal Growth. (198/199):560～563
[34] Dennis A,Hammons,et al.·IEEE. J. 2000[QE-36(8)] :991
[35] Auge F,et al.. Advanced Solid-State Lasers. 1999(MF7-1):185
[36] Hammons D,et al. Opt. Commun. 1998(156):327
[37] Zhang Huaijin,Meng Xianlin,Sun Lianke. J. Crystal Growth. 1999(206):197
[38] 苏勉曾. 固体化学导编. 北京:北京大学出版社,1987
[39] 闵乃本主编. 探索新晶体(2:有机非线性光学材料的分子设计、分子组装和晶体工程学). 长沙:湖南科学技术出版社,1998
[40] 张克从、张红. 结构化学. 1995,14(5～6):389
[41] 赵波、吴芸、孙真荣等. 物理学报. 2000,49(4):730
[42] Singh S. Appl. Phys. Lett. 1970(17):292

[43] 许东等. 化学学报. 1983,41(6):570
[44] Petrosgan A M, Sukiasgan N P, Karapetgan H A, et al. J. Crystal Growth. 2000 (213):103～111
[45] 左景林、游效曾. 科学通报. 2000,48(14):1457
[46] Bella S D, Fragala I, et al. J. Am. Chem Soc. 1995(117):9481～9485
[47] 杨小震. 聚合物材料的设计研究 载于:熊家炯主编材料设计. 天津:天津大学出版社. 2000:第四章
[48] Meredith G R, Vandusen J G, et al. Macromolecules. 1982(15):1385
[49] 隋郁、印杰、王宗光等. 功能材料. 2000,31(1):5
[50] 沈玉金、潘裕斌、钟宝璇. 功能材料. 2000,31(1):1

第十一章　非线性光学晶体材料的应用

本章简要地阐明非线性光学晶体——激光变频晶体、电光晶体和光折变晶体等在激光技术方面的主要应用.

§11.1　激光变频晶体[1,2]

激光变频是光参量作用过程,它是光波和光学介质之间最终没有发生能量和动量交换的过程,激光倍频、和频、差频、光参量振荡和光参量放大等均属于这一类过程.在光参量作用过程中,由于光波与光学介质之间不发生能量和动量的交换,因此,在作用过程中,能量和动量是守恒的,而能量交换只表现在参与非线性相互作用的各个光波之间,因而这就要求各个参与相互作用的光波应满足相位匹配条件,这样也就要求光学介质对光波不产生共振吸收的作用.

11.1.1　二次谐波发生(SHG)

二次谐波又称倍频.当激光通过非线性光学晶体时,所产生的二次非线性光学效应,是将频率为 ω 的入射光变换成频率为 2ω 的出射倍频光,这就称为二次谐波发生(SHG).不同的激光通过不同的非线性光学晶体时所产生的二次谐波,如图 11.1 所示[3].

利用晶体倍频效应可拓宽激光波段,这样可使激光得到更有效的应用.例如将 Nd^{3+} : YAG 激光器输出的波长为 1.06μm 激光通过倍频晶体后,所产生的波长为 0.532μm 的倍频光,即绿光,可用于眼科医疗、水下摄影和激光测距等方面.

用于二次谐波发生的激光器应具备如下几点特性:

(1)能够输出很高的峰值功率.二次谐波功率正比于基频功率

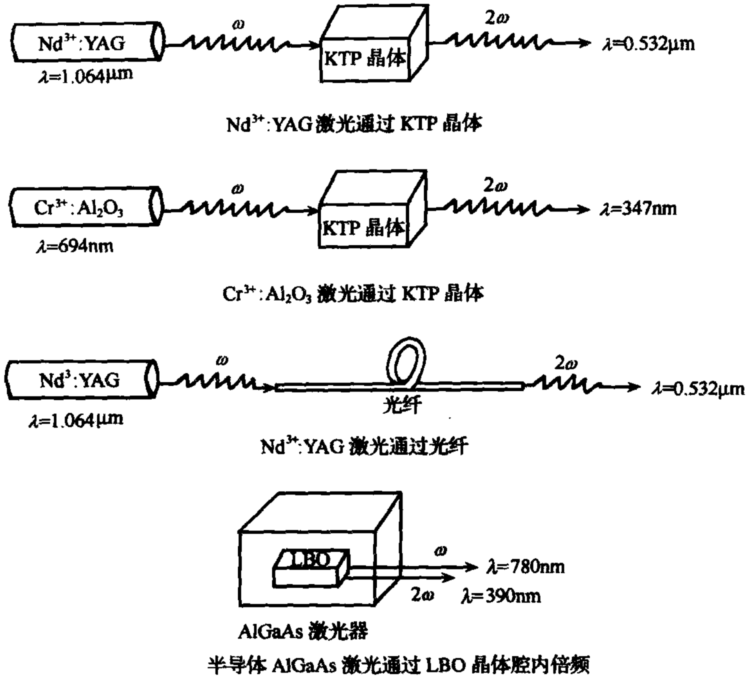


图 11.1　不同激光通过不同倍频晶体所产生的二次谐波示意图.

的平方，利用比较高的激光峰值功率，便可获得更高的二次谐波效应；

(2)激光谱线宽度要窄，光束发散角要小. 这样的基频光束能够保证很好地满足晶体相位匹配条件，有利于提高二次谐波的能量转换效率；

(3)输出的是单纵模和单横模激光. 单模激光束的时间和空间结构都趋于平滑，这样便可减少因激光束的时间和空间起伏所引起的晶体损伤的可能性.

激光器品类繁多，诸如固体激光器、染料激光器、气体激光器和半导体激光器等，其中 Nd^{3+} 离子激光器是固体激光器的典型.

将 Nd^{3+} 离子掺入不同晶体或玻璃中作为激活离子，所产生的辐射波长(λ)范围为 1.05～1.08μm，诸如 Nd^{3+} : YAG 激光器的辐射波长 λ=1.06415μm，Nd^{3+} : $YAlO_3$ 激光器的辐射波长 λ=1.0796μm，Nd^{3+} : $YLiF_4$ 激光器的辐射波长 λ=1.053μm，Nd^{3+} : $CaWO_4$ 激光器的辐射波长 λ=1.0584μm，Nd^{3+} : 磷酸盐玻璃激光器的辐射波长 λ=1.054μm，Nd^{3+} : 硅酸盐玻璃激光器的辐射波长 λ=1.060～1.064μm 等. 在以上这些固体激光器中，以 Nd^{3+} : YAG 激光器使用最为广泛，在市场上所占有的比重也最大.

现仅以 Nd^{3+} : YAG 激光器为辐射源，以一些常用的无机倍频晶体为实例来说明二次谐波发生的情况，见表 11.1. 表 11.1 中

表 11.1　Nd^{3+} : YAG 激光辐射无机倍频晶体的二次谐波发生(1.064～0.532μm)

晶体	光波相互作用类型	θ_m/(°)	I_0 /(W · cm^{-2})	τ_p /ns	l /mm	转换效率 /%	参考文献
KDP	ooe	41	10^9	0.15	25	32(能量)	[4]
	ooe	41	7×10^9	0.03	20	81(能量)	[5]
DKDP	eoe	53.5	3×10^9	0.25	40	70(功率)	[6]
	eoe	53.5	8×10^7	20	30	50(能量)	[7]
$LiIO_3$	ooe	30	7×10^7	—	18	44(功率)	[8]
	ooe	30	3×10^9	0.04	5	50	[9]
LFM	ooe	55.1	$3\times7\cdot10^7$	—	15	36	[10]
	ooe	55.1	$6\times2\cdot10^7$	—	15	0.08	[10]
KTP	eoe	25	2.5×10^8	15	4	60	[11]
	eoe	30	2×10^7	35	9	40(能量)	[11]
	eoe	30	10^8	30	5.1	60(能量)	[12]
	eoe	30	10^8	30	8	50(能量)	[12]
BBO	ooe	—	1.9×10^8	14	6	47	[13]
	ooe	—	1.67×10^8	14	6	38	[13]
	ooe	21	—	10	6.8	70	[14]

给出了晶体名称、光波相互作用类型、相位匹配角(θ_m,φ_m)、基频光辐射强度(I_0)、二次谐波脉冲连续时间(τ_p)、晶体长度(l)、能量或功率转换效率等.

人们对有机化合物多晶粉末倍频效应已作了大量研究.发现了一些新型、高效有机非线性光学晶体.现以 Nd^{3+}:YAG 激光器为辐射源,将几种比较典型的有机晶体的二次谐波发生的实例,列于表 11.2 中.

表 11.2 Nd^{3+}:YAG 激光辐射有机倍频晶体的 SHG (1.064~0.532μm)

晶体	光波相互作用类型	$d_{eff}/d_{36}^{(KDP)}$	θ_m /(°)	φ_m /(°)	转换效率 η/%	参考文献
POM	eeo	21.8	35.7	90		[15]
	eeo	13.6	18.1(1.32μm)	90	η=50% l=7mm,τ_p=1.60ps	[16]
MAP	eoe	38.3	2.2	0	η=30%l=1mm	[17]
	oeo	37.7	11	90	η=30%(能量)	[17]
mNA	ooe	37.7	90	55	η=15%l=2.5mm	[18]
	ooe	6.8	90	8.5	NCSHG 在 xy 平面 η=85%l=3mm	[19]
MNA	—	65.7	—	—	—	[20]
DLAP	ooe	0.95	90	22		[21]

人们为了提高激光能量的转换效率,将非线性光学晶体放置在激光腔内,就能够获得比较好的效果,这时,基频光的功率便是腔内的激光振荡功率,二次谐波则是作为激光器的输出.假如能够让基频光在正负方向多次通过倍频晶体,并使所产生的二次谐波叠加在一起输出,这样对于提高二次谐波功率及能量转换效率将会更加有利.激光腔内倍频的实验装置如图 11.2 所示.

从图 11.2 中可看出,反射镜 M_1,M_3 对波长为 1.064μm 的 Nd^{3+}:YAG 激光全反射.方解石格兰棱镜(G)和电光晶体 DKDP (F)构成电光 Q 开关.M_3 是二次谐波辐射的输出镜.M_2 对1.064

μm 光波透明，但对波长为 0.532μm 光波是全反射，它使通过倍频晶体(S)的、沿正、反方向传播的二次谐波叠加在一起.

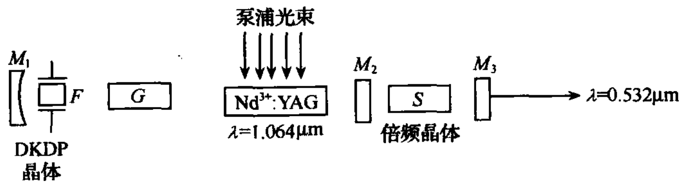


图 11.2 激光腔内倍频实验装置示意图.

腔内二次谐波发生，简称 1CSHG. 利用连续 Nd^{3+} : YAG 激光器和铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)倍频晶体作腔内倍频实验，可获得 100%的转换效率.

采用 Nd^{3+} : YAG 激光辐射腔内的非线性光学晶体时，所产生的二次谐波发生(1.064～0.532μm)的实例列于表 11.3 中.

表 11.3 Nd^{3+} : YAG 激光辐射(1.064～0.532μm)的 1CSHG

晶体	θ_m /(°)	l/mm	激光工作方式 输出辐射参数	转换效率 η/%	参考文献
$LiIO_3$	29	—	Q 开关 P=0.3W	100	[22]
$LiNbO_3$	90	—	连续泵浦，Q 开关	100	[23]
			P=0.31W，$P_{峰}$=500W		
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	90	3	CW，P=1.1W	100	[24]
KT_iOPO_4	26	3.5	Q 开关 P=5.6W	—	[25]
$KNbO_3$	90	5	CW，P=0.366W	90	[26]

11.1.2 三次谐波发生(THG)

当频率为 ω 的激光入射非线性光学晶体时，通过晶体的三阶非线性电极化效应，则可产生频率三倍于基频光的相干光. 只有当基频光与三次谐波波矢满足相位匹配条件时，所产生的三次谐波的功率才比较高. 相位匹配条件可由晶体折射率匹配条件表示，即

$$n_1(\omega) = n_3(3\omega), \tag{11.1}$$

式中，$n_1(\omega)$为晶体对基频光的折射率，$n_3(3\omega)$为晶体对三次谐波的折射率.

测量三次谐波发生(THG)的实验装置示意图如图 11.3 所示.

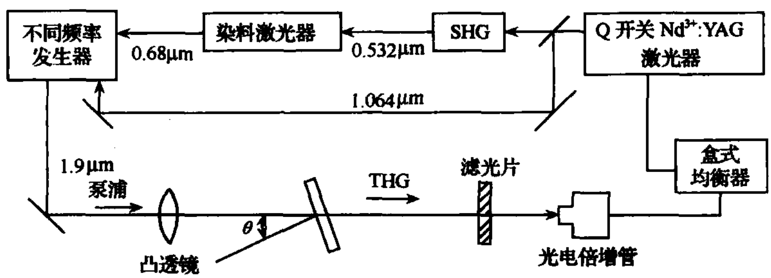


图 11.3 测量三次谐波发生的实验装置示意图.

Nd^{3+} : YAG 激光辐射 KDP，RDA，RDP，$LiIO_3$，LFM，NaCOOH 等晶体，所获得的 THG 实验结果列于表 11.4 中.

表 11.4 Nd^{3+} : YAG 激光辐射的三次谐波发生(1.064～0.355μm)

晶体	光波相互作用类型	θ_m	τ_p /ns	l/mm	转换效率 η/%	附 注	参考文献
KDP	eoe	58°	0.15	12	32(能量)	I_0=1GW/cm²	[4]
RDA	ooe	66°12′	8	14.8	12(功率)		[27]
RDP	ooe	61°11′	8	15.3	21(功率)		[28]
$LiIO_3$	ooe	47°	0.8	8	0.7(功率)	P_{av}=4.5mW	[29]
LFM	eoe	8.2°(φ_m)	12	—	15	P=0.6mW	[30]
						xy 平面	
NaCOOH	oee	2.2°(φ_m)	8	15	46(功率)	xy 平面	[31]
						P_{av}=1.9W	
						P=23mW	

另外，激光辐射BBO，LBO，LAP，尿素等晶体时均可产生激光的三次谐波．例如，当Nd^{3+}：磷酸盐玻璃微微秒激光辐射（$\lambda=1.054\mu m$，$\tau_p=5ps$）BBO晶体（$\theta_{ooe}=47.4°$，$\varphi=90°$，$l=0.72cm$），可直接产生三次谐波，当$I_0=50GW \cdot cm^{-2}$时，转换效率$\eta=0.8\%$．三阶有效非线性光学系数$X_{eff}^{(3)}=(64\pm2.8)\times10^{-23}m^2/V^2$[32]．

11.1.3 四次谐波发生(4HG)

Nd^{3+}：YAG激光辐射KDP，DKDP，ADP，KB5，LFM和BBO等晶体，均可实现四次谐波（$\lambda=0.266\mu m$）发生．DKDP和ADP晶体均可运用90°相位匹配，而KDP晶体更适合这一目的．

上述这些晶体的(4HG)的实验条件与结果列于表11.5中．

表11.5 Nd^{3+}：YAG激光辐射的四次谐波发生（1.064～0.266μm）

晶体	光波相互作用类型	θ_m /(°)	I_0 /(W·cm^{-2})	τ_p /ns	l /mm	转换效率［由532nm］/%	附注	参考文献
KDP	ooe	78°	—	7	40	30～35		[33]
DKDP	ooe	90°	8×10^9	0.03	4	75		[34]
	ooe	90°	5×10^7	25	20	40	$T=60℃$，$P=2.5mW$	[35]
ADP	ooe	90°	8×10^9	0.03	4	85		[34]
KB5	eeo	47.2° (φ_m)	—	0.03	10	6(由1.064μm的转换效率)	$P=60mW$	[36]
LFM	ooe	—	10^6	—	15	6～7		[10]
BBO	ooe	48°	—	5	—	16	$E=80mJ$	[37]

11.1.4 五次谐波发生(5HG)

Nd^{3+}：YAG激光和Nd^{3+}：硅酸盐玻璃激光辐射KDP，ADP（致冷），KB5，尿素（室温），BBO等晶体已实现了五次谐波发生，见表11.6．

表 11.6　Nd^{3+} : YAG 和 Nd^{3+} : 硅酸盐玻璃激光辐射的五次谐波发生(1.064～0.212μm)

晶体	相位匹配角 ($\theta m, \varphi m$)	光波相互作用类型	晶体温度 /℃	输出参数	τ_p/ns	参考文献
KDP	$\theta=90°$	ooe	−35	$P_{av}=2.6\text{mW}$ $f=120\text{kHz}$	30	[38]
ADP	$\theta=90°$	ooe	−55	$P=5\text{kW}$ $f=10\text{Hz}$	10	[39]
KB5	$\varphi=52.1°, \theta=90°$	eeo	20	$P=11\text{MW}$	0.03	[36]
尿素	$\theta=72°$	eeo	20	$P=4.5\text{MW}$	10	[40]
BBO	$\theta=51.1°$	ooe	20	—		[41]
	$\theta=55°$	ooe	20	$P=4\text{MW}$	5	[37]

高于三次谐波的谐波称为高次谐波，高次谐波的阶次可高至 N 次，产生 N 次谐波主要有两种方法：一种是直接利用光学介质的 N 阶非线性电极化率 $\chi^{[N]}$；另一种是利用逐级增高谐波阶次，即由低阶次的谐波产生较高阶次的谐波.

Nd^{3+} : YAG 激光辐射 BBO 晶体所实现的五次谐波发生，常常求助于混频[37,41,42]，例如首次与四次谐波辐射($\theta_{ooe}=51.1°$，$\theta_{eoe}=57.2°$)混频或三次与二次谐波辐射 $\theta_{ooe}=69.3°$)混频.

具有较高的非线性系数[$d_{36}=3d_{36}$(KDP)]、较高的紫外透过率(直到 200nm)和较高的损伤阈值(5GW/cm^2，$\lambda=1.06\mu m$)的尿素晶体也适用于 Q 开关 Nd^{3+} : YAG 激光辐射的五次谐波发生. 例如，长度为 5mm 的尿素晶体，可获得波长 212.8nm、辐射能量达 30mJ 的五次谐波[40].

采用 Nd^{3+} : YAP 激光辐射($\lambda=1.08\mu m$，$\tau_p=15$ ps)，已报道了三种方法，可以获得波长 $\lambda=216$nm 的五次谐波发生[43]，即

(1)KB5 晶体的 5HG 方法为：$2\omega+3\omega=5\omega$，光波的相互作用类型为 eeo，相位匹配角 $\theta=90°$，$\varphi=80°$.

(2)KB5 晶体的 5HG 的另一种方法为 $\omega+4\omega=5\omega$，光波的相

互作用类型为 eeo,相位匹配角 $\theta=90°$,$\varphi=50.4°$.

(3)KDP 晶体的 5HG 方法为 $\omega+4\omega=5\omega$,光波的相互作用类型为 ooe,相位匹配角 $\theta=84°$.

上述这三种方法所产生的五次谐波能量分别约为 40,50 和 450μJ. 由于 KDP 在室温下可实现相位匹配,且有效非线性较大等优点,因此第三种方法较好[44].

11.1.5 和频发生(SFG)

当两束频率不同的激光同时入射非线性光学晶体,将会产生第三种频率的激光,这种激光的频率可以是原来两束激光频率的和,也可以是两者之差,即 $\omega_3=\omega_1\pm\omega_2$,当 $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ 时,称为和频;当 $\omega_3=\omega_2-\omega_1$ 时,称为差频. 式中 ω_1 和 ω_2 分别为原来两束激光各自的频率,ω_3 为新产生激光的频率. 激光的和频和差频,统称为激光的混频. 激光的和频也称为激光频率上转换.

借助可调谐激光,通过非线性光学晶体和频发生,可大大地拓宽激光辐射光谱区范围,使其激光辐射波长(λ)可达到远紫外光谱区. 激光和频发生时,可通过 Nd^{3+}:YAG 激光和它的二次、三次和四次谐波作为固定频率的辐射光源.

和频发生也可将红外辐射激光有效地转换到可见光区,例如 CO_2 激光辐射($\lambda=10.6\mu m$)可上转换到可见光区,转换效率已达 30%~40%. 这是以染料激光和 Nd^{3+}:YAG 激光辐射作泵浦源,经晶体和频后达到的.

和频发生(SFG)的工作原理图如图 11.4 所示.

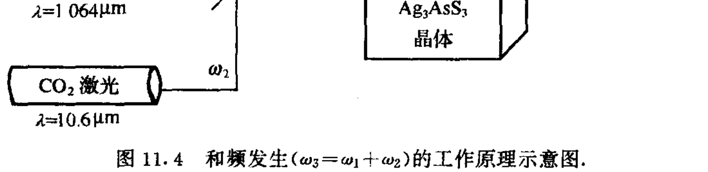


图 11.4 和频发生($\omega_3=\omega_1+\omega_2$)的工作原理示意图.

1. 紫外(UV)上转换　通常，可将 KDP，ADP，KB5，KN，BBO 等晶体作为激光上转换到紫外和远紫外区的和频材料.

KDP 晶体已成功地被用于微微秒和毫微秒紫外脉冲的发生. 采用 KDP 晶体上转换，已获得 190～432nm 波段的紫外辐射，KDP 晶体紫外辐射的和频发生列于表 11.7 中.

表 11.7　KDP 晶体紫外辐射的和频发生

和频波长 (λ_s)	相互作用辐射源	τ_p /ns	转换效率功率、能量/%	参考文献
362～432	染料激光+Nd^{3+}：YAG 激光	0.03	20%	[45]
257～320	染料激光+氩激光	CW 方式	200μW	[46]
215～223	染料激光的 2ω+Nd^{3+}：YAG 激光	10	10kW	[47]
240～242	红宝石激光(347nm)的 2ω+染料激光	30	1MW	[48]
269～315	Nd^{3+}：YAG 激光的 2ω+532nm	0.03	1～3mJ	[49]
218～244	(269～315)nm+Nd^{3+}：YAG 激光	0.03	0.1mJ	[49]
360～415	染料激光+Nd^{3+}：YAG 激光	25～30	60%～70%	[50]
239	Nd^{3+}：YAG 激光+XeCl 激光(308nm)	0.7	50%	[51]
288～393	参量振荡(OPO)(0.63～1.5μm)+Nd^{3+}：YAG 激光的 2ω(532nm)	0.02	100kW	[52]
269～287	OPO(1.29～3.6μm)+Nd^{3+}：YAG 激光的 3ω(355nm)	0.02	100kW	[52]
217～226	OPO(1.1～1.5μm)+Nd^{3+}：YAG 激光的 4ω(266nm)	0.02	100kW	[52]
215～245	Nd^{3+}：YAG 激光的 4ω+OPO(0.9～1.4μm)	0.02	100μJ	[53]
190～212	1.064μm 辐射的 SRS+和频(220～250nm)	0.02	20～40μJ	[54]
217～275	染料激光的 2ω+Nd^{3+}：YAG 激光(1.064μm)	25～30	$P_{平均}$=10mW η = 50%～55%	[55]

文献中报道了采用 ADP 晶体已实现了在紫外区的和频发生. 诸如采用染料与氩激光同时辐射 ADP 晶体和频，可获得功率为 4mW、和频波长(λ_s)为 243～247nm 的紫外辐射[56,57]. 采用可调

谐的 Q 开关红宝石激光辐射 ADP 晶体，晶体长度为 25mm，$\theta_{pm}=90°$，可获得峰值功率为 1MW，波段为 240～248nm 的紫外激光[48]. 当采用 Nd^{3+} : YAG 激光(1.064μm)与染料激光辐射的 2ω(346～302nm)通过 ADP 晶体混频[47]，可获得最短波长为 208nm 的紫外激光；当 ADP 晶体冷却到 -120℃，$\theta_{pm}=90°$时，在 $\lambda=208$nm 处的峰值功率为 500W.

KB5 晶体早已用于和频发生，所覆盖的光谱波段范围为 185～269nm[52,58,59,60]. 染料激光的二次谐波辐射分别地与红宝石激光辐射(694.3nm)和 Nd^{3+} : YAG 激光(1.064μm)辐射混频[58,60]在 202～212nm 光谱区，已发生了毫微秒辐射，辐射能量为 2～10μJ[60]；在 207.3～217.4nm 波段，辐射能量达 2.5mJ[58]. 90°相位匹配已实现了温度调谐[61]，当温度由 -20℃升到 40℃时，和频波长范围 $\lambda_s=201.2$～201.8nm. Nd^{3+} : YAG 激光的四次谐波(266nm)与染料激光辐射和频[52]，可产生和频波长 $\lambda_s=196.6$nm，$\tau_p=8$ns 和 $P=40$kW 的辐射. 染料激光的二次谐波辐射($\lambda=237$nm)同另一染料激光辐射(740～910nm)的和频发生，可获得辐射波长 $\lambda_s=185$nm、$\tau_p=30$ns、功率近于 10μJ 的辐射[62]. 锁模 Nd^{3+} : YAG 激光辐射的三次谐波(355nm)和四次谐波(266nm)与 OPO 辐射混频[52,63]，已实现了 196～269nm 波段的微微秒紫外辐射，当 $\lambda=197$nm 和 225～269nm，$\tau_p=20$ps，晶体长度为 7mm 时，分别已达到的功率为 20kW 和 100kW.

KN 晶体已用于和频发生. 采用 Nd^{3+} : YAG 激光辐射(1.064μm)与染料激光辐射(694nm)KN 晶体混频，可产生沿着晶体 a 轴方向传播的波长为 420nm 的激光辐射[64].

Nd^{3+}:YAG 激光二次谐波辐射(532nm)与染料激光二次谐波辐射 BBO 晶体混频[31]，已发生了波段为 201.1～212nm 的紫外辐射. 染料激光产生的三次谐波辐射 BBO 晶体[65]，已获得了 $\lambda=197.4$nm($\tau_p=17$ns)的紫外辐射，晶体的切割角 $\theta_c=90°$，晶体长度为 8.2mm，当 $I_0=19$～29MW·cm^{-2}时，转换效率 η 接近 5%. 当晶体致冷到 95K 时，辐射的最短波长 λ_{min}为 195.3nm，染料激光在

长度为 8.2mm 的 BBO 晶体中的高效三次谐波发生已有报道，调谐的波长范围为 199～203.5nm，$\eta > 20\%$[66]. 染料激光辐射(780～950nm)和另一种染料激光(497nm)的二次谐波在 BBO 晶体中和频发生过程中[67]，可获得可调谐波长为 186.9～197nm 的紫外辐射，在毫微秒(9ns)和微微秒(30ps)方式时，转换效率分别为0.2%和 7%.

2. 红外上转换　$LiIO_3$ 晶体已用于红外辐射($\lambda=1\sim5\mu m$)上转换到可见光，见表 11.8.

表 11.8　$LiIO_3$ 晶体上转换

红外辐射波长 $\lambda_{IR}/\mu m$	泵浦源	转换效率(η) /%	参考文献
3.39	0.694μm，锁模红宝石激光	100	[68]
3.2～5	1.064μm，Nd^{3+}：YAG 激光	0.001	[69]
2.38	0.488μm，氩激光	4×10^{-8}	[70]
1.98、2.22、2.67	0.694μm，锁模红宝石激光	0.14～0.28	[71]
3.39	0.5145μm，氩激光	2.4×10^{-2}	[72]
1～2	0.694μm，红宝石激光	18	[73]

$LiNbO_3$ 晶体可将波长 $\lambda=1.5\sim4.5\mu m$ 红外辐射上转换到可见光，$LiNbO_3$ 晶体上转换见表 11.9.

表 11.9　$LiNbO_3$ 晶体上转换

$\lambda_{IR}/\mu m$	泵浦源	转换效率(η) /%	参考文献
1.69～1.71	0.694μm，Q 开关红宝石激光	1	[74]
1.6～3.0	0.694μm，Q 开关红宝石激光	100	[75]
1.6	0.694μm，红宝石激光	10^{-5}	[76]
3.3913	0.633μm，CW He-Ne 激光	10^{-5}	[77]
3.3922	0.633μm，CW He-Ne 激光	5×10^{-5}	[78]

上转换也可大大地拓宽参量振荡(OPO)调谐范围，例如采用

红宝石激光与OPO辐射$LiIO_3$晶体混频，可将OPO辐射波长$\lambda=1\sim2\mu m$上转换到0.42～0.5μm进行辐射，转换效率$\eta=18\%$[73]，光波相互作用类型为ooe，相位匹配角θ变化由27°到30°，输出功率约为10kW.

Kr激光（$\lambda=676.4\mu m$，$P=26.2mW$）泵浦辐射与Nd^{3+}：YAG激光（$\lambda=1.064\mu m$，$P=2.1W$）信号辐射$KNbO_3$晶体混频[79]，辐射传播沿晶体a方向，晶体长度为8.97mm，所获得的和频波长$\lambda_s=413.6nm$处的辐射功率为0.1mW.

3. 二氧化碳（CO_2）激光辐射上转换到近红外和可见光区　硫砷银（Ag_3AsS_3）、硫锑银（$AgSbS_2$）、硫镓银（$AgGaS_2$）、硫镓汞（$HgGa_2S_2$）、磷锗锌（$ZnGeP_2$）、硒化镓（GaSe）、硒化隔（CdSe）和硫化汞（HgS）等晶体均可作为CO_2激光辐射（10.6μm）上转换到近红外和可见光区的材料，表11.10中列出了CO_2激光辐射上转换

表11.10　CO_2激光辐射上转换实例

晶体	泵浦源	λ_p /μm	相互作用类型	θ /(°)	I_0 /(W·cm^{-2})	l /cm	η /%	参考文献
Ag_3AsS_3	红宝石激光 300μs，20mJ	0.694	eoe	27.7	—	0.45	1.4×10^{-4}	[80]
	nsNd^{3+}：YAG激光 750W	1.064	eoe	20	—	0.6	0.84	[81]
	CWHe-Ne激光	0.633	eoe	29	—	—	4×10^{-4}	[82]
$AgSbS_2$	CW Nd^{3+}：YAG激光	1.064	ooe	27.3	86	0.35	4×10^{-6}	[83]
$AgGaS_2$	Nd^{3+}：YAG激光	1.064	oee	40	6×10^5	0.3	40(功率)	[84]
	红宝石激光 30ns	0.649	eoe	55	—	0.33	9	[85]
$HgGa_2S_4$	ns Nd^{3+}：YAG激光	1.064	oee	41.6	$(0.5\sim1.2)\times10^6$	—	20	[86]
$ZnGeP_2$	Nd^{3+}：YAG激光	1.064	oeo	82～89		1	1.4	[87]
GaSe	Nd^{3+}：YAG激光	1.064	ooe	13.6	10^4	0.35	2.0×10^{-2}	[88]
CdSe	Nd^{3+}：YAG激光	1.833	oeo	77	2.4×10^7	1	35(能量)	[89]
HgS	CW He-Ne激光 1mW	0.633	eeo	25.3	—	0.8	4×10^{-8} (差频发生)	[90]

所采用的晶体、泵浦光源、泵浦波长、光波间相互作用类型、相位匹配角、泵浦光强度、晶体长度和量子转换效率等.

硫砷银晶体广泛地用作上转换材料，其次为硫镓银等晶体也常用作上转换材料.

11.1.6 差频发生(DFG)

激光差频产生又称激光下转换. 频率分别为 ω_1, ω_2 两束光同时通过非线性光学晶体时，在满足相位匹配条件下，能产生频率 $\omega_3=\omega_1-\omega_2$ 的相干光，由此可用获得中红外和远红外以及毫米波段的相干光源. 在某些特定的条件下，也可用来获得可见光区的可调谐高功率激光辐射.

1. 可见光区的差频发生　当采用 Nd^{3+} : YAG 激光($\lambda=1.064$)μm, $\tau_p=0.7$ns)为泵浦源，再以高功率 XeCl 激光($\lambda=308.0, 308.2, 308.5$nm, $\tau_p=12$ns)辐射长度为 43mm、相位匹配角 $\theta_m=53°$、光波相互作用类型为 ooe 的 KDP 晶体，可有效地转换到波长 $\lambda_D=434$nm 的激光[51]. 若以 Nd^{3+} : YAG 激光为泵浦源，一块长度为 5cm 的 DKDP 晶体可使若丹明(rhodamine)染料激光辐射($\lambda=555\sim580$nm)，高效地转换到 $\lambda=490\sim510$nm 的辐射见表 11.11[91].

表 11.11 可见光区的差频发生(DFG)

晶体	差频波长 (λ_D)/nm	相互作用的辐射源	转换效率 η/%	参考文献
KDP	434	Nd^{3+} : YAG 激光($\tau=0.7$ns)+XeCl 激光(308nm, 12ns)	25	[51]
DKDP	490～510	染料激光+Nd^{3+} : YAG 激光的 4ω (266nm)	87	[91]
ADP	490～510	染料激光+Nd^{3+} : YAG 激光的 4ω (266nm)	80	[91]

2. 中红外区的差频发生　为了获得波长 $\lambda=1\sim6$μm 区间的

红外辐射，所采用的主要晶体有 $LiIO_3$，$LiNbO_3$ 和 KTP 等. 而 Ag_3AsS_3，$AgGaS_2$，GaSe 以及 $AgGaSe_2$，$CdGeAs_2$，CdSe 和 Te 等半导体型非线性光学晶体可用作波长为 4～23nm 波段的差频发生的材料. 表 11.12 中列出了中红外区的差频发生实例.

表 11.12　中红外区的差频发生

晶　体	$\lambda_D/\mu m$	相互作用辐射源	转换效率、功率、能量，τ_p	参考文献
$LiIO_3$	2.3～4.6	染料激光＋氩激光 (514 和 488nm)	0.5～4μW，CW	[92]
	3.8～6.0	染料激光＋铜蒸汽激光 (511nm)，$\theta_{ooe}=21°\sim24°$	10～100μW，20ns	[93]
	4.4～5.7	染料激光＋Nd^{3+}：YAG 激光 $\theta_{ooe}=20°\sim22°$	550kW，8ns	[94]
$LiNbO_3$	2.2～4.2	染料激光＋氩(Ar)激光	1μm，CW	[95]
	2～4	染料激光＋Nd^{3+}：YAG 激光 $\theta_{ooe}=46°\sim57°$	60%，1.6MW	[96]
$KTiOPO_4$	1.4～1.6	染料激光＋Nd^{3+}：YAG 激光 $\theta_{eoe}=76°\sim78°$，$\varphi=0$	8.4kW $f=76MHz$，94fs	[97]
Ag_3AsS_3	11～23	两个染料激光	3W，30ns	[98]
$AgGaS_2$	5.5～18.3	两个染料激光，$\theta=90°$，	4W，4ns	[99]
$AgGaSe_2$	7～15	OPO(1.5～1.7μm)＋Nd^{3+}：YAG 激光(1.32μm)，$\theta_{eoe}=90°\sim57°$	12%	[100]
$CdGeAs_2$	11.4～16.8	一氧化碳(CO)激光＋二氧化碳(CO_2)激光	4μW，CW	[101]
GaSe	9.5～18	染料激光＋红宝石激光	300W，20ns	[102]
CdSe	16	OPO 信号波(1.995μm)＋OPO 空载波(2.28μm)，$\theta=62.22°$	0.5kW，20Hz 10ns	[103]
Te	10.9～11.1	CO_2 激光(10.2μm)＋CW 自旋谐振(spin flip)激光 (5.3μm)，$\theta_{eeo}=14°$	10^{-5}W	[104]

3. 远红外区的差频发生　频率相近的两种激光辐射之间的DFG是产生远红外辐射（λ=5.0～20mm）方法之一. 例如两种温度调谐的红宝石激光在$LiNbO_3$和石英晶体中混频，可产生频率为1.2～8.1cm^{-1}的远红外辐射[105]. 一个具有辐射宽谱带的激光也可作为泵浦源，然后，此谱带内的频率组成相互作用，导致频带宽决定了差频发生. 例如采用Nd^{3+}：硅酸盐玻璃激光为泵浦源，辐射$LiNbO_3$晶体，可产生具有固定频率为100cm^{-1}的远红外辐射[106].

用于远红外区的非线性光学材料主要是$LiNbO_3$晶体，其次为一些各向同性晶体，诸如GaAs，ZnTe和ZnSe等晶体. 远红外区的差频发生实例见表11.13.

表11.13　远红外区的差频发生

晶体	泵浦源	频率(γ) /cm^{-1}	λ_D /μm	转换效率 功率、能量	参考文献
$LiNbO_3$ 石英	两个红宝石激光(0.694μm) 1mW，30ns	1.2～8.0	1250～8330	20mW	[105]
ZnTe $LiNbO_3$	Nd^{3+}玻璃激光(1.06μm) 50mJ，10ps	8～30	330～1250	20mW	[107]
ZnTe，ZnSe $LiNbO_3$	染料激光(0.73～0.95μm) 11～15ns，4～13MW	5～30	330～2000	1W(ZnTe)	[108]
$LiNbO_3$	两个红宝石激光(0.694μm)，20ns	1～3.3	3000～10 000	0.5W	[109]
GaAs	两种频率的CO_2激光(10.6μm)	2～100	100～5000	—	[110]

11.1.7　光参量振荡[1]（OPO）

一种频率和强度比较高的激光（泵浦光）和另一种频率及强度较低的光（信号光）同时通过非线性光学晶体时，结果是信号光获得放大，并产生第三种光波（空闲波），这一光波的频率正好等于泵

浦光与信号光的频率差，这种现象称为光学参量放大.如果把非线性光学晶体置于光学共振腔内，让泵浦光、信号光及空闲波多次往返通过非线性光学晶体，当信号光和空闲波由于参量放大，得到的增益大于它们在共振腔内的损耗时，便在共振腔内形成激光振荡，这就是光参量振荡器的工作原理.

光参量振荡(OPO)是一种可调谐激光光源，它的调谐范围比较宽，可从紫外到红外波段，且为全固化，结构紧凑，调谐方便和迅速，因此，自1965年第一台OPO出现以后，这一发展方向始终为人们所重视，但至今还未能达到与染料激光器相抗衡的地位，其主要原因在于所采用的非线性光学晶体，均还难于全面地满足实用OPO的要求.

OPO设计原理图如图11.5所示.

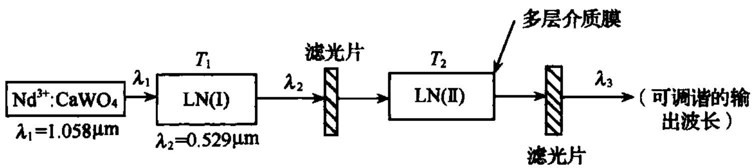


图11.5 $LiNbO_3$晶体光参量振荡器设计原理示意图.

当波长$\lambda_1=1.058\mu m$的Nd^{3+}：$CaWO_4$激光，通过第一块$LiNbO_3$晶体倍频，输出波长$\lambda_2=0.529\mu m$的激光作为泵浦光源，再入射到第二块$LiNbO_3$晶体，此一晶体的两个通光面经抛光镀上多层介质膜，以构成光学谐振腔，再通过调控第二块晶体温度的方法，便可产生可调谐的输出波长为λ_3的激光.

参量振荡器的工作条件如下：

(1)阈值泵浦功率(能量)条件：在泵浦光功率达到一定数值之后，信号光(或空闲光)的增益便开始等于或大于它们在腔内的光学损耗.泵浦光强度超过阈值时，泵浦光的能量主要转换成相干信号光或空闲光输出.

(2)能量守恒条件.在参量放大过程中，信号光(频率为ω_1)和

空闲光(频率为 ω_2)每增加一个光子,相应的泵浦光(频率为 ω_3)便失去一个光子,所以三者应满足能量守恒条件

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2.$$

(3)相位匹配条件. 这个条件为

$$k_3 = k_1 + k_2,$$

(k_i 为波矢量),或以非线性光学晶体的折射率表达

$$\omega_3 n_3 = \omega_1 n_1 + \omega_2 n_2, \tag{11.2}$$

式中,n_1,n_2,n_3 分别为信号光、空闲光与泵浦光通过晶体的折射率.

1. 紫外、可见和近红外波段的 OPO　通常,在非线性光学晶体中实现光参量振荡有两种不同方法. 一种是角度相位匹配调谐;另一种是温度相位匹配调谐. 角度相位匹配调谐较简便而快速. 温度相位匹配调谐一般为 90°相位匹配,即晶体的双折射角为零. 这种方法主要用于晶体的相位匹配,这种匹配强烈地依赖于温度,常用的晶体有 ADP 晶体(λ_p=266nm)、$LiNbO_3$ 晶体(λ_p=530nm)、$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 晶体(λ_p = 530nm)、$KNbO_3$ 晶体(λ_p = 532nm)和 DKDP 晶体(λ_p=266nm)等.

现在,采用 OPO 能够获得由紫外(330nm)到中红外区(16.4 μm)连续可调谐的辐射. 在可见光区,最小脉冲时间达到 0.1～0.3ps,OPO 辐射带宽达到 0.1cm^{-1},已获得的最大转换效率:KDP 晶体为 67%～74%;ADP 晶体为 60%,整个 OPO 脉冲能量达到 2.3J.

由于光参量振荡激发,需要高强度辐射源(10^7～10^{10} W·cm^{-2}),一般采用毫微秒和微微秒泵浦源. 所有 OPO 系统大致可简并为下述两种实施方案.

(1)移动波 OPO,简称 TWOPO.

(2)共振 OPO. 双共振 OPO,简称 DROPO 和单共振 OPO,简称 SROPO.

TWOPO 系统通常是由一块或两块非线性光学晶体组成. TWOPO 简单,而且能够在晶体的全部透明范围内实现,但

TWOPO 系统需要高强度(达 $30GW/cm^2$)泵浦源,才能够获得高转换效率,这就要求晶体具有高的激光损伤阈值,这是 TWOPO 在使用上的不便之处.

具有同步泵浦微微秒 OPO 是共振 OPO 中最有发展前途的一种类型.将非线性光学晶体置于谐振腔内(或两个谐振腔),以保证一个或两个频率正反馈,晶体由一系列微微秒脉冲来泵浦,脉冲间的时间周期为穿过谐振腔时间的 2 倍.光学谐振腔一般在 OPO 波长内由两个分别具有反射率为 $R_1=99\%$ 和 $R_2=40\%\sim80\%$ 宽频带反射镜所组成.同步泵浦的 OPO 优点是发生阈值低($I<100MW\cdot cm^{-2}$),空间与时间脉冲相干性接近于极限.在同步泵浦 OPO 系统中,已获得了最短亚微微秒脉冲(0.3～0.5ps),这种系统需要特殊的介电反射镜,这与 TWOPO 系统相比,在应用上增加了复杂性.

锁模或 Q 开关 Nd^{3+}:磷酸盐玻璃($\lambda=1.054\mu m$)和 Nd^{3+}:YAG 激光(1.064μm)以及它们的二次、三次和四次谐波,一般地均可作为 OPO 泵浦源.高重复频率(几十赫兹)锁模式 Nd^{3+}:YAG 激光器工作具有高的可靠性.

已用于紫外、可见和近红外波段(0.3～5.0μm)OPO 的晶体有 KDP,DKDP,ADP,CDA,LN,$LiIO_3$,BBO,KTP,BNN,KN 和尿素等晶体,这些晶体的实验条件与其结果已列在表 11.14 中.表 11.14 中列出了泵浦波长、相位匹配角、可调谐范围、OPO 脉冲持续时间和转换效率,在表 11.14 附注中给出了 OPO 类型、泵浦强度、晶体长度、相位匹配温度、OPO 辐射输出特性(能量、功率、带宽).

2. 中红外波段的 OPO　中红外波段的 OPO(5～16μm)所采用的非线性光学晶体有 Ag_3AsS_3,$AgGaS_2$,$AgGaSe_2$,$ZeGeP_2$ 和 CdSe 等晶体[123].现简要地加以说明.

当采用 Nd^{3+}:YAG 激光辐射作泵浦源($\lambda=1.064\mu m$, $I_0=6GW/cm^2$, $\tau_p=21ps$)时,Ag_3AsS_3 晶体的 OPO 能量转换效率达 $10^{-2}\sim10^{-4}$,OPO 脉冲谱带宽为 $10\sim40cm^{-1}$,OPO 脉冲持续时间

表 11.14　紫外、可见和近红外波段的 OPO 实例

晶　体	相位匹配角、相互作用类型	λ_p /μm	λ_{OPO} /μm	τ_p	转换效率	附注	参考文献
KDP	eoe $\theta_{eoe}=58°$	0.532	0.8～1.67	40ps	25	TWOPO，$E=1mJ$ $l_1=l_2=4cm$	[111]
DKDP	$\theta_{eoe}=90°$	0.266	0.47～0.61	—	—	TWOPO，$T=40～100℃$	[112]
ADP	ooe $\theta_{ooe}=51°～45°$	0.352	0.44～1.75	5ps	0.1～1.0	TWCPO，$l_1=2.5cm$ $l_2=3cm$	[113]
CDA	$\theta_{ooe}=90°$	0.532	0.854～1.41	10ps	30～60	$l=30cm$，T＝50～70℃ $I_{泵浦}=0.3GW\cdot cm^{-2}$	[114]
$LiIO_3$	$\theta_{ooe}=23°～30°$	0.532	0.63～3.35	30ns	20	SROPO	[115]
LN	$\theta_{ooe}=43.8°～47°$	1.06	1.43～4.0	6ps	3	TWOPO，$l=2cm$ $I_{泵浦}=8GWcm^{-2}$ $l=5cm$	[116]
	45°～51°	1.064	1.37～4.83	40ps	17	TWOPO	[117]
BBO	ooe	0.355	0.45～1.68	8ns	9.4	SROPO $I_{泵浦}=130MW/cm^2$ $l=11.5mm$ $E_{OPO}=15mJ$	[118]
KTP	$\theta=40°～70°$	0.526	0.6～2	30ps	10	OPO 由 Nd：YLF 激光泵浦 $l=20mm$	[119]
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	$\theta_{ooe}=90°$	0.532	0.75～1.82	10ns	5	SROPO，$T=80～220℃$	[120]
$KNbO_3$	$\theta_{oeo}=81°～90°$	0.355	0.5～0.51 1.17～1.22	7ns	20	SROPO，$I_{泵浦}=90MW/cm^2$ $l=1.27cm$	[121]
尿素	$\theta_{oeo}=50°～90°$	0.535	0.5～1.23	7ns	23	SROPO，$l=2.3cm$	[122]

约为 8ps.[123]当采用 Nd^{3+} ：磷酸盐玻璃激光作泵浦源，转换到 OPO 辐射($\lambda=1.4\sim5\mu m$)的效率为 1%.[124]

以 Nd^{3+} ：YAG 激光辐射($\lambda=1.064\mu m, \tau=20ps, I_0=3GW \cdot cm^{-2}$)作泵浦源，相位匹配角($\theta_{ooe}$)变化由 35°到 55°，OPO 脉冲持续时间为 8ps，已实现了两块 $AgGaS_2$ 晶体($l=1.5cm, 3cm$)的 TWOPO 输出辐射区间为 $1.2\sim10\mu m$[125].

OPO 辐射($5\mu m$)和 Nd^{3+} ：YAG 激光辐射的二次谐波($\lambda_2=0.53\mu m$)在 $LiIO_3$ 晶体($l=0.1cm, \theta=25°$)中混频，所获得的 OPO 脉冲谱带宽为 $10cm^{-1}$($6\sim10\mu m$)[125]. $AgGaSe_2$ 晶体的有效地发生参量辐射已有所记载:[126]波长范围为 $1.6\sim1.7\mu m$，$6.7\sim6.9\mu m$，$2.65\sim9.02\mu m$，Q 开关 Nd^{3+} ：YAG($\lambda=1.34\mu m$)激光和 Ho^{3+} ：YLF($\lambda=2.05\mu m$)激光辐射为泵浦源，晶体长度为 18～21mm，对于输出功率 $P=100kW, \tau=30ns$ 的转换效率达 18%.

采用 $ZnGeP_2$ 晶体已经实现了微微秒 OPO[127]：此以铒(erbium)激光辐射($\lambda=2.94\mu m, \tau=80ps$)的脉冲系列为泵浦源，对于 $I_0=4GW \cdot cm^{-2}$，晶体长度为 42mm，$\theta_{eoe}=84.5°\sim79.3°$，转换到波长 $\lambda=5.51\sim5.38\mu m$ 和 $6.29\sim6.46\mu m$ 的参量辐射的效率为 5.3%，当 I_0 增大到 $16GW \cdot cm^{-2}$时，量子转换效率为 17%，OPO 输出功率达 1MW 左右.

现已获得 CdSe 晶体的高效 OPO[128]，以此 Nd^{3+} ：YAG 激光辐射($\lambda=1.833\mu m, \tau=30ns, I_0=2\times10^7W/cm^2$)为泵浦源，晶体的相位匹配角变化在 90°到 78°之间，转换到参量辐射($\lambda_s=2.26\sim2.23\mu m, \lambda_i=9.8\sim10.40\mu m$)功率效率已达 40%. 若以 Dy^{2+} ：CaF_2 激光辐射($\lambda=2.36\mu m, \tau=40ns$)作泵浦源，已获得 CdSe 晶体的 OPO，当 $\theta_{oeo}=90°\sim65°$时，波长区间为 $7.9\sim13.7\mu m$，在 $I_0=10^7W/cm^2$和晶体长度为 30mm 时，能量转换效率为 15%[129]. 同样的晶体，若采用 HF 激光辐射($\lambda=2.87\mu m$)作泵浦源，在波段为 $4.3\sim4.5\mu m$、$8.1\sim8.3\mu m$ 和 $14.1\sim16.4\mu m$ 时，所获得的 OPO 峰值功率为 800W[130].

3. OPO 辐射转换到紫外区 OPO 能够大大地拓宽激光辐射

的波长范围.现列举数例简要说明之.

采用长度为30mm的$LiIO_3$晶体,$\theta_{ooe}=30°$,使其OPO二次谐波发生,当波长$\lambda=420\sim700$nm时,二次谐波能量为0.1～0.4 mJ,转换效率$\eta=5\%\sim47\%$[131].

采用Nd^{3+}:YAG激光辐射泵浦KDP晶体与OPO辐射混频所给出的SFG的波长达到240nm[132].

197～393微微秒辐射发生已有报道[52].例如,采用Nd^{3+}:YAG激光辐射的二次、三次和四次谐波($\lambda=0.532$,0.355和0.266μm)和OPO同时辐射KB5,KDP,和DKDP等晶体,已获得混频波长为197～393nm微微秒辐射.在$\lambda=197$nm时,紫外辐射功率达20kW;在$\lambda=225\sim393$nm脉冲时间为20ps时,紫外辐射功率达100kW.OPO辐射与由KB5晶体发生的四次谐波($\lambda=266$nm)辐射($E=1\mu$J,$\tau=45$ps)混频,可覆盖200～220nm光谱区[52,63],KB5晶体的相互作用类型为eeo在(xy平面),晶体的切割角$\theta_c=65°$或52°.

11.1.8 光参量放大(OPA)[133,134]

产生光参量放大的实验方案,大致可归纳为两类.一类为采用两块(甚至多块)的非线性光学晶体,以实现光参量超荧光的发生和最后小信号参量放大,统称为光参量发生与光参量放大,简称OPG+OPA.另一类是利用其他光源输出的小能量激光作为信号光(ω_1),并与泵浦光(ω)共同作用到非线性光学晶体上,得到信号光(ω_1)的参量放大,简称SOPA.

在OPG+OPA实验方案中,一般是将两块非线性光学晶体沿泵浦光光路,按双折射相消对称放置,而其他的更多块晶体的作用,只是为了多一级放大.

在SOPA实验方案中,需要两个光源,即产生ω_1光子的泵浦光源和产生ω_2光子的可调谐光源.并且这种实验方案所使用的条件严格,ps脉冲的注入信号光和ps脉冲的泵浦光必须同步作用于非线性光学晶体,而ps脉冲在空间的几何长度只有几毫米,这

要求仪器务必具有相当高的稳定性,因此,SOPA 这类光参量放大器的成本高,制造也困难,从而在使用上受到很大的限制.

一般多采用 OPG+OPA 实验方案.采用 BBO 晶体所制成的 OPA 实验装置工作原理图如图 11.6 所示.

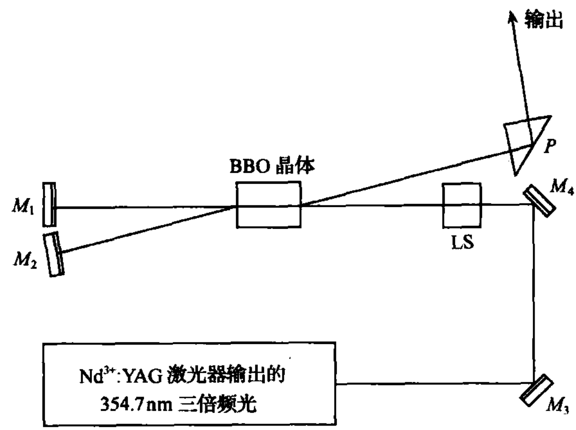


图 11.6 BBO 晶体制成的 OPA 实验装置工作原理示意图.

图 11.6 所示出的泵浦源为 Nd^{3+}：YAG 激光器输出的三倍频光(λ_3=354.7nm).M_3,M_4 为泵浦光全反射镜转折光路.LS 为透镜系统.BBO 晶体置于转台上,转台调谐精度约 1.4Å.M_1 为第一次经过 BBO 晶体的泵浦光全反射镜,其前后位移精度 0.5mm,M_2 为参量超荧光的宽带反射镜,转动精度 0.006°.P 为直角棱镜.在 BBO 晶体后加反射镜,便自注入光参量放大器,以克服使用双晶所要求的同步调谐的困难.

11.1.9 当前几种重要的激光变频晶体材料的应用[135]

非线性光学晶体材料在光电子技术中最重要的应用是激光变频,以便扩大激光器的用途.通常所使用的固体激光器,多为 Nd 离子激光器,诸如:Nd：YAG,Nd：YVO_4,Nd：YLF 等,这些激光器只能在近红外区输出几个特定波长.对于常用的可调谐 Ti：

Al_2O_3 激光器，它所输出的波长范围也只有在 700～1100nm 之间. 因此，在使用上述两种类型的激光器时，均会受到一定波长的限制. 当前最有效地扩展激光波长的方法有两种，一种是使用非线性光学晶体的谐波发生；另一种是使用非线性光学晶体光参量的方法.

在国际范围内非线性光学晶体材料，经过人们 40 多年来多方面的探索与研究，从无机化合物到有机化合物、半有机晶体等，研究的范围越来越广，所出现的晶体品种也越来越多，发现了各种各样的具有非线性光学效应的晶体，积累了大量的文献资料，丰富了人类的知识宝库. 掌握了一些晶体生长、结构与性能间某些规律以及相互关系，一步又一步提高了人们对非线性光学晶体本质的认识，为今后探索新型非线性光学晶体材料提供了新的思路.

从当前整个激光变频晶体材料发展的情况来看，有机晶体具有较大的非线性光学系数，但熔点低、机械性能与化学稳定性差，从而限制了实际的应用. 现在各种谐波器件中所使用的变频晶体材料，几乎全部是无机非线性光学晶体材料，其主要原因是无机非线性光学晶体具有优异的综合性能指标，诸如：晶体的机械性能、化学稳定性、透光范围、双折射率适中和易于加工等大多均比有机晶体的优越.

无机非线性光学晶体的品种甚多，研究得也较透彻，通过晶体多年应用与其综合性能比较，作为变频晶体，当前在紫外—可见光波段以 LBO(CBO)BBO(CLBO) 晶体为典型代表. 在可见—近红外光波段以 KTP，KDP(DKDP)，Mg：LN，KN 晶体用量最多. 在红外波段以 AgGaSe 和 $ZnGaP_2$ 为代表.

当前，具有巨大的商业价值，并已在制造变频器件上获得广泛应用的激光变频晶体，大多集中在 BBO，LBO，KTP 等几种晶体上面.

1. BBO 晶体[136]　BBO 晶体是迄今为止可用于紫外波段的最优良的非线性光学晶体材料之一. 它已广泛应用于 Nd：YAG，Nd：YLF 激光的二倍频(SHG)、三倍频(THG)、四倍频(4HG)和

五倍频(5HG),分别可获得532nm,355nm,266nm及213nm的相干辐射;对染料激光已用于二次和三次谐波发生以及混频;对Ti：Al_2O_3、紫翠玉(alexandrite)激光已用于二次、三次和四次谐波发生;已用于BBO-OPO和BBO-OPA;并已用于氩(Ar)离子、铜(Cu)激光器及红宝石(Ruby)激光倍频.

对研究和发展先进的激光技术,其中包括全固化宽调谐激光、超快脉冲激光和Duv激光,BBO晶体将会起到重要作用.

当前能对Nd：YAG激光实现四、五倍频的晶体还有CLBO($CsLiB_6O_{10}$)晶体,而且CLBO晶体的截止波长为180nm,比BBO晶体的截止波长190nm要短,因此在266nm附近,CLBO晶体的色散比BBO晶体要小.加上CLBO晶体属于同成分熔融化合物,可采用熔体提拉法生长,因此晶体的光学均匀性要比BBO晶体高.但CLBO晶体的一个主要缺点是潮解严重,如何解决好晶体的防潮问题,是实现CLBO晶体商业化的一个关键性问题所在.

2. LBO晶体[136] LBO晶体与其他几种变频晶体相比,最突出的优点是光损伤阈值最高和光学均匀性($\delta_n=10^{-6}$/cm)优异.

几种最常用的变频晶体的光损伤阈值比较

(Nd：YLF激光,波长1053nm)

晶 体	能量密度 /(J·cm^{-2})	功率密度 /(GW·cm^{-2})	比 率
KTP	6.0	4.6	1.00
KDP	10.9	8.4	1.83
BBO	12.9	9.9	2.15
LBO	24.6	18.9	4.10

LBO晶体已成功地应用于Nd：YAG,Nd：YLF,Nd：YAP等激光的二倍频和三倍频,以及钛宝石激光的倍频和由532nm,355nm及308nm泵浦的OPO和OPA.还已用于激光二极管(LD)泵浦的Nd：YVO_4,Nd：YAG和Nd：YLF激光倍频.以及高功率Nd：YAP激光(1340nm)的SHG和THG.

LBO 晶体对高功率 Nd：YAG,Nd：YLF 激光的研究在军事上有重要作用.

当前作为 Nd-激光三倍频晶体材料还有 CBO(CsB_3O_5)晶体，而且 CBO 晶体的 Ⅱ 型相位匹配,获得的三倍频光的转换效率已可达 80%,但由于 CBO 晶体的潮解性比 LBO 晶体大得多,而易于开裂,而且 CBO 晶体生长工艺尚未完全过关,阻碍了 CBO 晶体走向商业化.

3. KTP 晶体[137]　由于 KTP 晶体在非线性光学系数(约为 KDP 晶体的 15 倍)、对 1064nmSHG 转换效率已高达 80%、宽的角度带宽和小的离散角等方面的优势,它已成为目前频率变换技术中使用最为广泛的晶体,特别是对 Nd：YAG 激光的 SHG 的各种应用.

KTP 晶体作为激光变频材料已应用于：对 Nd 掺质激光的 SHG,而输出绿/红色激光；对 Nd 掺质激光和二极管(LD)激光的混频(SFM)而输出蓝色激光；可作为 OPO,OPA 和 OPG 的参量源,而产生 0.6～4.5μm 可调谐激光输出；由 1064nmNd：YAG 激光泵浦的 KTP-OPO,可提供稳定的和连续的脉冲激光输出,其转换效率可达 66%；KTP 晶体已成为集成非线性光波导材料和准相位匹配器件材料等.

上述 BBO,LBO 和 KTP 三种晶体的变频应用,已覆盖了从紫外—可见—近红外波段范围,但可相位匹配的波长最长也只有4.5 μm,要实现波长大于 4.5μm 的频率变换,必须采用 $AgGaSe_2$[138], $ZnGeP_2$[139]等红外非外非线性光学晶体. 利用低温 Ho：YLF 激光(波长 $\lambda=2\mu m$)泵浦 $AgGaSe_2$ 晶体,可得到2.65～9.02μm 的参量光调谐输出. 采用 Er：YLF 激光(波长 $\lambda=1.73\mu m$)和 1.064μm 的 Raman 频移激光(波长 $\lambda=1.9\mu m$)来泵浦 $AgGaSe_2$-OPO,得到调谐范围为 2.5～5.1μm 及 3.8～4.9μm 的光参量输出. 采用 Q 开关 TEM 模空间滤波器的低温 Ho：YLF 激光($\lambda=2.05\mu m$)泵浦 $AgGaSe_2$-OPO,几乎覆盖了全部调谐范围,达到 2.49～12.09μm波段范围. 采用 Er：激光脉冲(波长 $\lambda=2.93\mu m$)泵浦

$ZnGeP_2$-OPO 可获得连续调谐波长范围为 3.8～124μm(Ⅰ型相位匹配)和 4～10μm(Ⅱ型相位匹配)的光参量输出，OPO 泵浦阈值小于 1mJ，量子转换效率达 35%，OPO 线宽为几个波数.

多年来，人们已研制出一些红外非线性光学晶体，从单质(Se，Te 等)、二元化合物(ZnSe，CdSe，GaAs 等)到三元化合物($AgGaS_2$，$CdGeAs_2$，$AgAsS_3$ 等)晶体，其突出的特点是透光波段宽，有的可达远红外区如：$AgGaSe_2$ 晶体的透光波段为 0.71～18μm. 在光电子技术领域中有极其重要应用与发展前景，但所研制出的此类晶体，大都存在着光损伤阈值低、光吸收较严重、晶体生长容易引入缺陷等问题，近几年来，在生长工艺技术虽有所改进，避免了二次污染，晶体质量有所提高(如 $AgGaSe_2$ 晶体)，但优质大尺寸晶体的重复生长是相当困难的. 到目前为止，还没有出现一种十分理想的商业化的红外非线性光学晶体材料.

§11.2 电光晶体[140～143]

晶体的电光效应在激光技术中有着广泛地应用. 下面简要介绍线性电光效应的几项重要应用.

11.2.1 电光调制器

当施加在电光晶体上的电压为交变调制信号时，则晶体中也相应地形成交变电场，从而使晶体的折射率也将随着信号频率变化而交替地发生变化. 此时，当光波通过晶体时，输出光的强度便随着调制信号的变化而变化，具有这种特性的光学装置，称为电光强度调制器. 若输出光的相位载有调制信号的信息，则具有这种特性的光学装置，称为电光相位调制器. 现简要介绍这两种仪器的工作原理.

1. **电光强度调制器** 一种典型的电光强度调制器实验装置如图 11.7 所示.

此种实验装置是一对正交偏光器和一块纵向通光的 z 切

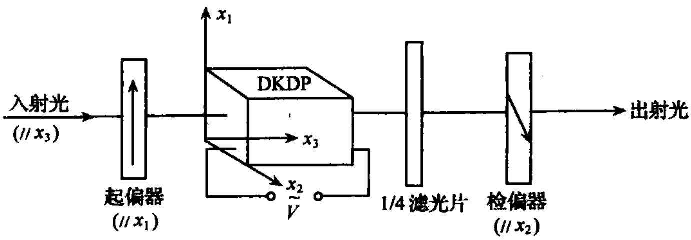


图 11.7　电光强度调制器实验装置示意图.

DKDP 晶体所组成. DKDP 晶体置于两个正交偏振器之间,在 DKDP 晶体与检偏器之间插入一块 1/4 波片(即补偿器). 插入 1/4 波片后,产生了 $\pi/2$ 的相位差,这时线性偏振光被转换成圆偏振光,当在电光强度调制器上不加电压时,只有 50%的光透过检偏器,但当加上调制信号电压后,输出光的强度就随之作线性地变化.

2. 电光相位调制器　较典型的电光相位调制器工作原理如图 11.8 所示,这种装置是由一块起偏器和一块纵向通光的 DKDP 电光晶体所组成. 作用在 DKDP 晶体上的电压也是需要传输的信息信号.

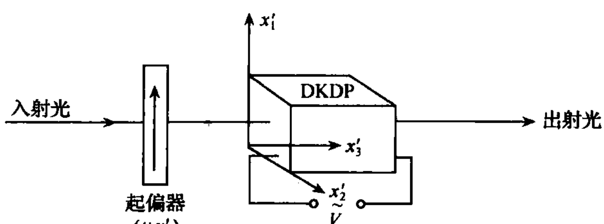


图 11.8　电光相位调制器工作原理示意图.

电光相位调制器与电光强度调制器的最主要区别如下:相位调制器中的起偏器的偏振轴与 DKDP 晶体的一个感应轴(x')相平行. 这样一来,调制电场就不会改变入射光的偏振态,而只改变

入射光的相位.

11.2.2 电光开关

电光开关就是利用脉冲电信号来控制光路的通信装置，电光开关的工作原理如图 11.9 所示.

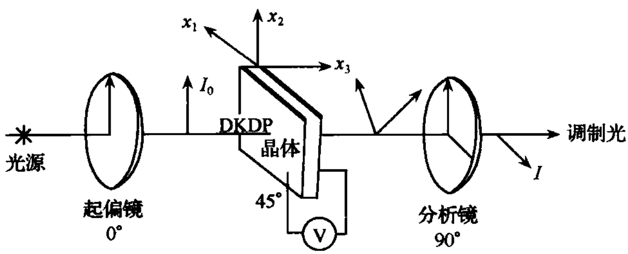


图 11.9 电光开关工作原理示意图.

电光开关装置的结构与电光强度调制器的结构基本相同，不同之处在于电光开关中的补偿器不是 1/4 波片，电光开关中的调制信号一定是脉冲电压.

将 DKDP 晶体 z 切片置于正交的起偏镜和分析镜之间，起偏镜的振动方向平行于 DKDP 晶体的 x_1 轴或 x_2 轴. 若入射光强度为 I_0，则通过上述光学系统后，相对透过率 T 为

$$T = \frac{I_0}{I} = \sin^2 \frac{\pi V_3}{2V_\pi}, \tag{11.3}$$

式(11.3)中的 V_3 为施加在 DKDP 晶体 x_3 轴方向的电压，V_π 为半波电压，I 为调制光强度.

由式(11.3)可见，当相位差为电压的线性函数时，相对透过率(T)为电压正弦平方的函数，这一函数关系可用图 11.10 中曲线表示.

当晶体不施加电压时，透过率最小，快门是关闭的. 当电压增加时，透过率也随之增大. 当所施加的电压等于半波电压 V_π 时，透过率最大，快门全打开. 在理想的情况下，它的开关频率可达 10^{10}

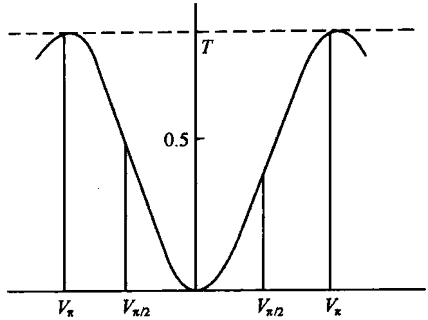


图 11.10　相对透过率(T)与电压(V)的关系.

次/s,这个速度是任何机械式快门所无法比拟的,因此,在激光技术中已获得了广泛的应用.

电光快门在激光技术中的重要应用是作为激光器的 Q 开关,它与激光器组成 Q 开关激光器,以产生巨脉冲激光.

利用 DKDP 电光晶体制作 Q 开关激光器的工作原理如图 11.11 所示.

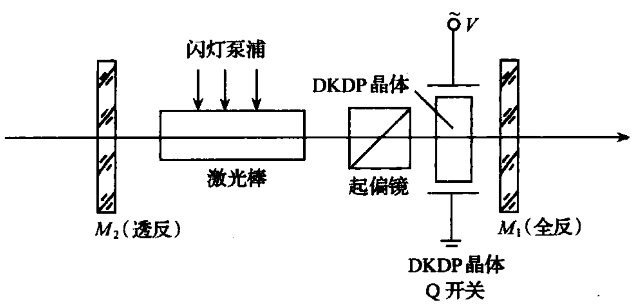


图 11.11　DKDP 晶体 Q 开关激光器的工作原理示意图.

晶体的 x_1 或 x_2 轴平行于激光的振动方向,晶体的光轴 x_3 与激光束平行,起偏镜要有精确取向,其振动方向平行于激光的振动方向,见图 11.9.

将 DKDP 晶体 Q 开关置于激光谐振腔内,它可用来控制谐振

腔的 Q 值.当开关处于关闭状态时,腔内损耗很大,即 Q 值很低,这时激光无法形成振荡,泵浦光的能量只能通过亚稳态粒子数反转,贮存在激光棒中,当反转数达到最大时,DKDP 晶体 Q 开关被打开,Q 值升高,贮能以高功率的激光脉冲释放出来.这就是 DKDP 晶体作 Q 开关激光器的工作原理.

11.2.3 电光偏转

利用晶体的电光效应来实现激光束的偏转,称为电光偏转技术.由于对电光晶体所施加的电压类别不同,光束偏转方式也就不同.一种是数字式的,称为数字偏转,这种偏转方式是在特定的间隔位置上使光束离散.另一种是连续方式,称为连续偏转,这种偏转方式,可使光束传播方向产生连续偏转,从而使光束光点在空间按预定规律连续移动.

1. **数字偏转器** 数字偏转器是由起偏器、电光晶体和双折射晶体配制而成的.

电光晶体通常采用 DKDP 晶体,双折射晶体一般采用方解石($CaCO_3$)或硝酸钠($NaNO_3$)晶体.

一组数字型电光偏转器的工作原理如图 11.12 所示.

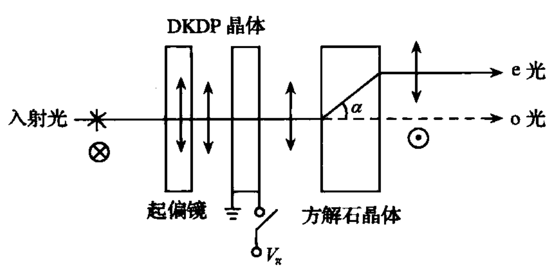


图 11.12 一级数字型电光偏转器工作原理示意图.

DKDP 晶体采用 z 向切型,其 x_1 或 x_2 轴平行于方解石晶体的光轴与其晶面法线所组成的平面,起偏镜的偏转轴平行于 DKDP 晶体的 x_2 轴或 x_1 轴.

在图 11.12 中，DKDP 晶体的 x_1 轴垂直于图面，方解石晶体的光轴在图面内，而 e 光的振动方向平行于图面. 若入射光的振动方向平行于 DKDP 晶体的 x_1 轴，当此入射光透过 DKDP 晶体后，振动方向不变，即平行于双折射晶体的 o 光振动方向，因此，当光束透过双折射晶体时，其方向不变，用图 11.12 中虚线表示. 若对 DKDP 晶体施加的电压为半波电压 V_π 时，则光束透过电光晶体后，其振动方向偏转 90°，即平行于双折射晶体后，产生折射，偏离原来光路的角度为 α，折射光束的传播方向为图 11.12 中实线所示. 这样的组合，就构成了一个一级数字型偏转器，利用这种偏转器，就可通过在电光晶体上施加或不施加半波电压 V_π，以达到控制光束分别占据两个位置之一的目的，此为一级数字型电光偏转器的工作原理.

若将两个一级数字型电光偏转器组合在一起，便可构成了二级数字型电光偏转器，其工作原理如图 11.13 所示.

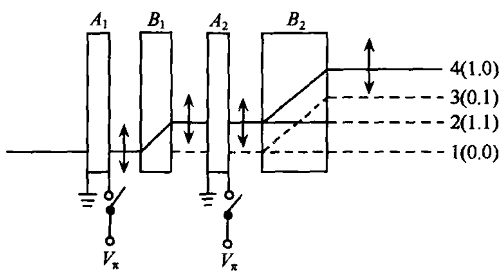


图 11.13　二级数字型电光偏转器工作原理示意图.

在二级数字型电光偏转器的组合中，电光晶体 A_1 与 A_2 的尺寸与取向一致. 双折射晶体 B_1 与 B_2 的取向也一致，但 B_2 晶体在通光方向上的厚度是 B_1 晶体的两倍，这样才能保证 B_1 中的 o 光和 B_2 中的 e 光的光斑与 B_1 中的 e 光与 B_2 中的 o 光的光斑位置等间距分离.

二级数字型电光偏转器共有 4 个可控的光斑位置.

同理，对于 n 级电光偏转器，便可得到 2^n 个可控的光斑位置.

2. 连续偏转器　由多块电光晶体可制成偏振光束连续偏转器.

现以 3 块厚度均为 h 的 DKDP 晶体棱镜所构成的一个偏转器为例来说明连续偏转器的工作原理(见图 11.14).

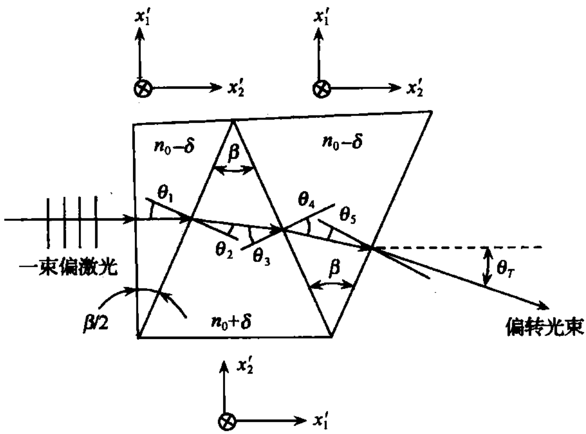


图 11.14　3 块 DKDP 晶体所构成的偏转器工作原理示意图.

在 3 块 DKDP 晶体棱镜中,其中一块是有一个顶角为 $\beta/2$ 的直角棱镜,其他两块是顶角为 β 的等腰三角形棱镜,它们的光轴(x_3 轴)均垂直于图面,各与棱镜的厚度方向一致,而且相邻两块棱镜的 x_3 轴方向相反,在垂直于 x_3 轴的棱镜面上镀上电极,当施加上电压 V_3 时,各棱镜的感应主轴方向已标明在图 11.14 上.

当一束偏振光垂直入射到棱镜组时,如果 $V_3=0$,则光束不偏转,仍按原方向在棱镜组中传播,如果 $V_3\neq0$,则光束发生偏转. 光束通过棱镜组前后三次折射,最后可得到偏转角(θ_T)近似为

$$\theta_T \simeq n_0\Delta\theta \simeq \frac{2}{h}n_0^3\cdot\gamma_{63}V_3, \tag{11.4}$$

式中,n_0 为 DKDP 晶体的常光折射率,γ_{63}为 DKDP 晶体的电光系数.

由于 DKDP 晶体的电光系数(γ_{63})的大小有限,为了增大光束

偏转角度(θ_T),可以加多棱镜的数目,但所加多的数目不能无限制地增多,因此,连续偏转器在使用上受到了一定的限制.

11.2.4 当前几种重要的电光晶体材料的应用

电光晶体在现代光学和激光技术中有很重要的应用.具有电光效应的晶体品种甚多,发展的历史也比较悠久,但综合性能优良的电光晶体为数不多,得到实际应用的电光晶体为数更少.现仅就当前几种重要的电光晶体的应用作点介绍.

1. DKDP 晶体[137] DKDP 晶体是 20 世纪 40 年代发展起来的一种性能优良的电光晶体材料,它具有高的电光系数,在室温下可广泛地用于电光调制器.Q 开关、高速摄影快门、Pockel 盒等电光器件,它是一种在市场上经久不衰的最常用的电光晶体材料.同时,特大尺寸优质 DKDP 晶体不仅是优良的电光晶体材料,而且是惯性约束核聚变(inertial comfine-ment fusion,ICF)惟一被选的三倍频晶体材料,它与 KDP 晶体相比,具有减少受激 Raman 散射损伤等的优点.

2. LN 和 LT 晶体[137] LN 晶体集电光、声光、非线性、光折变等效应于一身的多功能晶体材料.LN(Mg:LN)具有大的电光与声光系数.LN(Mg:LN)晶体在国际市场上应用是制做 Pockel 盒、Q 开关、相位调制器、光波导衬底、声表面波(SAW)基片等材料.

LT 晶体具有好的电光、压电和热电性能,机械性能好.居里点温度(630℃)高等优点,可广泛地应用于电光器件和声光器件等.

3. KTP 晶体[137,144] 当前在激光技术中应用最广泛的电光晶体是 DKDP 和 LN 晶体,但这两种晶体在电光性能方面,各有所欠缺之处.DKDP 晶体的电光品质因子($Q=n^3\gamma/\varepsilon$,n 为晶体的折射率,γ 为电光系数,ε 为介电常量)很小,约为 5.94,与此相应的电光调制压电很高,一般要几千伏.而且 DKDP 晶体潮解性严重,且耐热冲击性能差,器件加工过程中容易损坏.LN 晶体的激光损

伤阈值低，掺入 MgO 后，有所提高，但也只达到 $100MW/cm^2$ 量级，化学计量比 LN 晶体生长甚难，生长工艺技术现尚未过关.

近些年来人们对 KTP 晶体的电光性能进行了较系统的研究，发现了 KTP 晶体不仅是一种性能优异的变频晶体材料，而且也是一种综合性能优良的电光晶体材料，可广泛地应用于电光调制器、光开关、方向耦合器(directional couplers)和光波导等.

几种用作电光调制(相位和振幅调制)晶体的性能比较如下表所列[144]：

晶体			相位调制			振幅调制		
	ε	n	γ/(pm·V^{-1})	k**/(10^{-6}·℃$^{-1}$)	$n^7\gamma^2\cdot\varepsilon^{-1}$/(pm·$V^{-1}$)	γ/(pm·V^{-1})	k/(10^{-6}·℃$^{-1}$)	$n^7\gamma^2\cdot\varepsilon^{-1}$/(pm·$V^{-1}$)
KTP	15.4	1.86	35.0	31	6130	27.0	11.7	3650
DKDP	48	1.47	24.0	9	178	24.0	8.0	178
LN	27.9	2.20	28.8	82	7410	20.1	42	3500
$LiIO_3^*$	5.9	1.74	6.4	24	335	1.23	15	124

*：$LiIO_3$ 晶体是一种较古老的商业化的非线性光学晶体材料.

**：k 为热滞后系数，对于振幅调制 $k=\partial\Delta n/l\partial T$；对于 γ_{33} 的相位调制 $k=\partial n/l\partial T$. k 值的大小，关系到晶体制备的电光器件温度稳定性. KTP 具有很高的温度稳定性. l 为晶体的通光长度，Δn 为晶体的双折射率. 测量波长 $\lambda=0.6328$nm.

几种用于电光波导调制器晶体材料性能比较[144]

晶体	γ/(pm·V^{-1})	n	ε_{eff}	$n^3\gamma\varepsilon_{eff}^{-1}$/(pm·$V^{-1}$)
KTP, γ_{33}	35	1.86	13	17.3
KNγ_{33}	27	2.17	30	9.2
LN	29	2.20	37	8.3
$Ba_2NaNb_5O_{15}$(BNN)	56	2.22	87	7.1
SBN($Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ ($x=50\sim75$)	56～1340	2.22	119～3400	5.1～0.14
GaAs	1.2	3.6	14	4.0
$BaTiO_3$	28	2.36	373	1.00

从以上两个表中所列出的晶体品质因子来看，KTP 晶体的电光品质因子在已知可用的无机电光晶体中，名列前茅. 作为红外探测电光晶体，透明波段很重要，电光晶体 CuCl，CdSe 等无机晶体透明波段很宽（CuCl 晶体：0. 4～20. 5μm；CdSe 晶体：0. 72～24μm），但这些晶体生长成优质体块状大尺寸晶体十分困难. 另外，硒酸氢铷（$RbHSeO_4$，RHSe）晶体[145]是目前半波电压最低的电光晶体，在室温下，其半波电压（V_π）仅为 26. 5V（λ＝633nm），但 RHSe 晶体在水溶液中的溶解度很大，晶体生长过程中易出现杂晶，生长优质大体块单晶也很困难，不易使其商品化.

§11.3 光折变晶体[146～149]

近年来，人们对光折变晶体的物理性质进行了广泛地研究，其中包括对色心光谱、陷阱和过渡金属离子、控制晶体制备、迁移性质、电光、全息、积分光学、非线性吸收、瞬时光谱等的研究，通过这些研究又发现新的效应，如：整体光伏特效应和激发态极化等. 现在人们能够制备与高分辨力的卤化银乳胶液相比的全息记录高灵敏度的光折变材料.

光折变材料可作为全息记忆系统的存储介质，其特点是，信息的写入是折射率变化方式，故读出效率很高；信息的记录与消除方便，而且能反复使用，无损读出；可进行实时记录；分辨率高，存储量大. 信息可分层存储，在几毫米厚的晶体中可存储 10^3 个全息图. 各种材料的存储信息时间有很大不同，如：$KTa_{1-x}Nb_xO_3$ 晶体为 10h，而 Fe：$LiNbO_3$ 晶体可达数月时间.

另外，还有厚的全息的体积性质允许入射光束同其在记录介质中的衍射光束相干涉，这个效应引起新光栅的连续记录.

近几年来，光折变晶体通过四波混频而获得的非线性光学相位共轭和其他动态记录介质得到迅猛地发展. 光折变材料的四波混频的相位共轭的发生不需要另外的泵浦光源，如果一对棱镜排成一行以形成包括光折变 $BaTiO_3$ 晶体在内的一个共振腔，这一

光折变相位匹配器能够自泵浦.

当前,还没有解决光折变效应的全部技术问题,其实际应用尚待发展.下面仅简单地介绍几种实验概况.

11.3.1 自泵浦相位共轭效应的应用

光的相位共轭效应:在非线性光学晶体中,采用四波混频的方法可获得入射波的相位共轭输出,如图 11.15 所示.

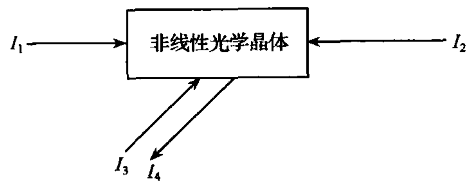


图 11.15 光的相位共轭原理示意图.

在图 11.15 中,I_1,I_2 为泵浦光;I_3 为信号光,又称探测光;I_4 为信号光 I_3 的相位共轭波.

当三束相干光在非线性光学晶体中混频时,只有这三束光在满足相位匹配条件下相互作用,才能获得相位共轭波输出.

1. *自泵浦相位共轭效应* 采用光折变晶体(如 $BaTiO_3$ 晶体)作为光学介质时,当一束光 I_3 相对于晶体 c 轴,以一定角度范围内入射的情况下,即可获得光束 I_3 的相位共轭波 I_4,并不需要 I_1,I_2 泵浦光束的入射,这就是所谓的自泵浦相位共轭效应,自泵浦相位共轭效应的作用原理如图 11.16 所示.

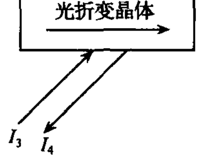


图 11.16 自泵浦相位共轭效应示意图.

2. 自泵浦相位共轭效应的应用　利用自泵浦相位共轭效应，可实现畸变像的复原，实验装置原理如图 11.17 所示.

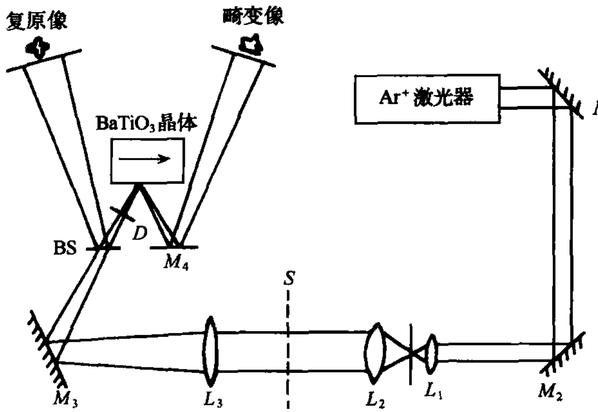


图 11.17　畸变像复原实验装置工作原理示意图.
L_1，L_2，L_3 均为光学透镜，M_1，M_2，M_3，M_4 均为光学反射镜，BS 为分束片；
D 为畸变介质；S 为幻灯片.

激光束经空间滤波器扩束后，通过幻灯片 S，载像束经透镜 L_3，经聚焦后再经过反射镜 M_3、分束片 BS 及畸变介质 D 而入射到光折变 $BaTiO_3$ 晶体上，载相经畸变介质后产生畸变，畸变经反射镜 M_4，反射到光屏上. 由光折变 $BaTiO_3$ 晶体所产生的相位共轭波，经畸变介质 D 后，使畸变像复原，复原像由分束片 BS 反射到光屏上.

11.3.2　两波耦合效应的应用

1. 两波耦合效应　当两束相干光入射到光折变 $BaTiO_3$ 晶体上时，将在晶体内相干后形成光强分布栅，进而形成折射率分布栅. 对于光折变 $BaTiO_3$ 晶体，这两个分布栅的相位是不一致的，它们存在着 $\pi/2$ 的相位差，由于这一相位差的存在，这两束相干光将产生能量转换现象. 当此两束光相对于晶轴的取向确定后，这两

束光之间的能量传输方向也是确定的，这种现象称为两波耦合效应. 相干光两波耦合的实验装置如图 11.18 所示.

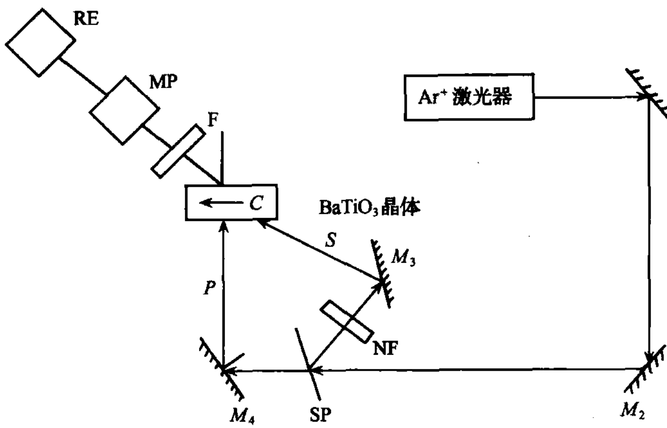


图 11.18 相干光两波耦合实验装置工作原理示意图.
M_1,M_2,M_3,M_4 为光学反射镜,NF 为中性滤光片,
RE 为双笔 y-t 记录仪,SP 为分束片,F 为滤光片,S 为信号束,
MP 为光电倍增管,P 为泵浦束.

激光源为氩离子激光器，相干长度 5cm，波长为 5145 Å，输出功率 1W，e 光输出，单畴光折变 $BaTiO_3$ 晶体. 输出激光经分束片 SP，将激光束分为两路，一路经全反射镜 M_4 入射到 $BaTiO_3$ 晶体上，称为泵浦光，以 P 表示；另一路经中性滤光片 NF 和反射镜 M_3 入射到 $BaTiO_3$ 晶体上，称为信号光，以 S 表示. 为了使两束入射光在晶体内获得最强的相干，要求泵浦光与信号光入射到晶体上的光程差小于激光器的相干长度(小于 5cm)，同时通过调节两光束相对于 c 轴的取向与夹角，调节两光束的束斑直径及它们在晶体中的重叠区，这样它们之间便产生了最大能量耦合. 信号光经 $BaTiO_3$ 晶体的透射光信号，用光电倍增管测量. 当不加泵浦光 P 时，信号光 S 很弱，但当加上泵浦光 P 后，由于能量耦合效应，信

号光波被放大. 两波耦合放大率表示为

$$\gamma_0 = \frac{I'_s(\text{加泵浦光时的光强度})}{I_s(\text{不加泵浦光时的光强度})}. \tag{11.5}$$

2. *两波耦合效应的应用* 利用两波耦合效应,可实现弱光载像放大. 弱光载像放大实验装置如图 11.19 所示.

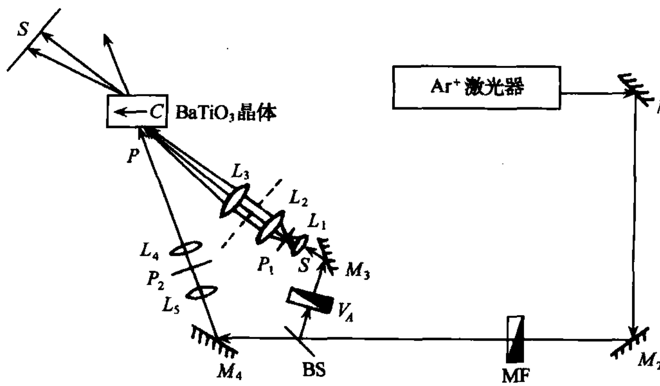


图 11.19 弱光载像放大实验装置工作原理示意图.
L_1,L_2,L_3,L_4,L_5 均为光学透镜,P 为针孔,MF 为缩微底片,V_A 为可变衰减器,
其他元件及配置与图 8.17 的相同.

实验开始只加信号光 S,此时将在光屏上看到清晰的缩微片上的字母(实验对象),调节可变衰减器 V_A,使信号光变弱,直至在光屏上看不到字母显现为止,此时当加上泵浦光 P 时,则在光屏上将很快(秒数量级)出现清晰字母(强度)放大像,此即为弱光载像放大.

11.3.3 全息关联存储[150]

以 Mg : Fe : LN 晶体为存储元件,同时以一块 Ce : Fe : LN 晶体作为相位共轭镜,可实现全息关联存储,实验光路图如图 11.20 所示.

由 Ar^+激光器出射的波长为 488.0nm 的 e 偏振光,经分束

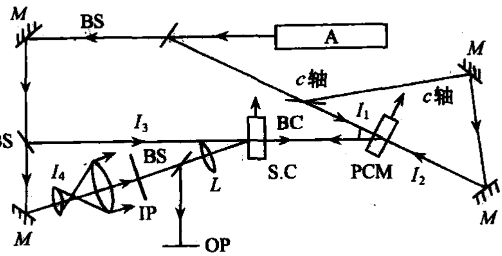


图 11.20　全息关联存储实验光路图.

图中:A 为 Ar^+激光器;M 为反射器;

BS 为分束器;L 为棱镜;IP 为入射平面;

OP 为输出平面;S・C 为 Mg:Fe:LN 存储晶体;

PCM 为相位共轭镜(Ce:Fe:LN 晶体).

后,分成全息存储的参考光 I_3 和信号光 I_1,此两者之间夹角为 14.5°,物光 I_4 加载图像信息,将信息记录在 Mg:Fe:LN 晶体中.另外,从激光器分出的两束共线反向传播的相干光 I_1 和 I_2,构成了相位共轭镜 PCM(Ce:Fe:LN 晶体)的泵浦光.信息记录完毕,挡上 I_3,在入射平面 IP 上放上寻址图像(含有部分原记录图像信息),同时打开 I_1 和 I_2,寻址光作为 PCM 的信号光,与 I_1 成 15.3°角入射到Ce:F:LN 晶体上,反馈的相位共轭光作为再现光,使 Mg:Fe:LN 晶体中存储的图像再显示出来.

采用 Mg:Fe:LN 光折变晶体作存储元件,关联存储的图像清晰、噪声小,恢复图像完整逼真.

11.3.4　当前几种重要的光折变晶体材料的应用

人们对晶体的光折变效应的认识,从开始的光损伤发展到光致折射率改变效应,已经历了 30 余年的研究.这一效应先后在 LN, $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $KTa_{1-x}Nb_xO_3$, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, $(KgNa_{1-y})_a(Sr_xBa_{1-x})_bNb_2O_6$(KNSBN), $Bi_{12}SiO_{20}$(BSO), $Bi_{12}GeO_{20}$(BGO), Bi_4TiO_{20}(BTO), $Bi_4Ge_3O_{12}$等铁电和非

铁电氧化物晶体;Cr∶GaAs,Fe∶InP,V∶CdTe 等半导体晶体;量子阱材料-GaAs/AlGaAs 等,和有机聚合物以及电光陶瓷材料等都发现了光折变效应[151].

随着人们对光折变机制理论研究的深入和新型光折变材料的不断发现,先后利用这些材料进行了高密度数据存储、二波耦合、四波混频、相位共轭、实时全息、光学图像处理、光学干涉计量等多方面的应用研究. 预期光折变晶体材料具有广阔应用前景.

当前对光折变晶体的应用,研究较多的有:双掺质 LN 晶体、Ce∶$BaTiO_3$ 晶体和 KNSBN 晶体等.

1. **双掺铌酸锂晶体**[150,152] 随着计算机、信息网络及多媒体技术的高速发展,社会对大容量信息存储器的要求越来越高,现有的存储器的存储量和转移速率远远达不到实用的要求,急需研究开发新型光存储器. 现研究结果表明,发现双掺铌酸锂:Fe∶Mg∶LN,Fe∶In∶LN,Fe∶Zn∶LN 晶体等具有优良的光折变存储性能,即高的衍射效率、快的光折变响应、强的抗光散射能力和优良的热固定性质等. 因此,双掺铌酸锂晶体作为大容量信息存储器的候选材料是最有竞争力,而且晶体原料来源丰富、价格低廉、易生长成优质大体块晶体,进入国际市场也具有优势.

2. **掺铈 $BaTiO_3$(Ce∶$BaTiO_3$)晶体**[153,154] $BaTiO_3$ 晶体是最早发现的一种光折变晶体,对此种晶体的光折变性能研究得也比较全面而深透.

当 $BaTiO_3$ 晶体掺入 Ce 后,即变成高效自泵浦相位共轭 Ce∶$BaTiO_3$ 晶体. 相位共轭光能够广泛地用于运动目标指向和跟踪、图像处理、光计算、光学干涉计量、激光陀螺、光纤和卫星通信系统、激光系统和光刻技术等领域. 其机制理论的研究也成为光折变研究领域的热点之一.

Ce∶$BaTiO_3$ 晶体自泵浦相位共轭特性不需要外来光源,而由晶体在空气中受激背向光折变散射而产生,而使相位共轭更具有简单的结构,并易于操作. Ce∶$BaTiO_3$ 晶体的自泵浦相位共轭(SPPC)波的反射率高达 70%～80%. 这种独特的特性,其他光折

变晶体是无法相比的.

3. KNSBN 晶体[137] KNSBN 晶体是一种有发展前途的光折变晶体材料,可广泛地用于光信息处理、光计算和光网络系统,在室温下无相变和不退极化,现已用于实时图像放大、光学图像存储、自泵浦相位共轭(SPPC)、图像边缘检测、材料的应变检验和畸变像修正等方面.

KNSBN 晶体对掺质离子有较大的容忍性,多价态的过渡金属离子和稀土离子均可掺入,而修正晶体的性质. 例如 Cu : KNSBN 晶体不但具有很高的光折变灵敏度,而且不退极化. KNSBN 晶体可采用熔体提拉法生长,生长速率快,晶体质量高,易于批量生产. 具有商业价值.

§ 11.4 准相位匹配(QPM)谐波器件的发展[135,155,156]

准相位匹配技术拓宽了非线性光学的应用范围,可用来制作各种准相位匹配器件,大大提高了非线性光学晶体的能量转换效率,并且可以使那些在通常条件下无法实现相位匹配的晶体得以实现频率变换,同时增加了调谐方式,使宽波段激光的输出成为可能,正因为这样,准相位匹配技术已成为非线性光学晶体材料和固态激光器领域的研究热点.

准相位匹配是在介电体超晶格中实现. 实践证明,铁电晶体材料是目前实现准相位匹配的最理想材料.

介电体超晶格又称为微米超晶体,这种微米量级的周期结构的超晶格,能产生重要的光学效应和声学效应,这样的人工微结构晶体材料称为光学超晶格、声学超晶格.

微米超晶格可在铁电晶体生长过程中,采用生长条纹法来制备,也可利用周期极化的方法来制备或光刻技术与电场畴界反转技术来制备,相比之下,利用周期极化晶体来实现准相位匹配是一种有效而简便的方法. 当前常见的用于准相位匹配的周期极化晶

体有：周期极化 $LiNbO_3$(PPLN)晶体，PPKTP，PPRTA，PPLT，PPBNN 等晶体. 利用 PPLN 晶体制成准相位匹配的倍频器件已感功地实现了 CW 绿光输出. PPKTP 晶体，从 7.5W 准连续 Nd：YAG激光输出中，得到单通绿光输出功率 4.8W. 内部转换效率达到64%. PPLT 晶体的准相位匹配器件实现了三倍频激光输出. 目前实现 QPM-OPO 的最理想的晶体材料为 LN 晶体. PPLN 晶体 QPM-OPO 产生的红外波段光源，在军事对抗、大气环境监测、医学、特殊环境远距离监控以及光谱学研究等诸多领域都有着重要的应用价值. PPRTA，PPKTA，PPKTP 等晶体的光参量振荡器都已实现；啁啾周期极化 $LiNbO_3$(chirped-period-poled lithium niobate)晶体(CPPLN 晶体)实现了光脉冲压缩等.

随着晶体生长和外延技术的高度发展，MBE，MOCVD，CBE 等技术的日益普及，不仅可用来制备半导体超晶格(纳米结构)，而且大有希望用来制备更复杂的人工微调制结构晶体，诸如：多组分调制超晶格，准周期极化晶体，多周期极化晶体等，能够使人工微结构晶体材料，在制备准相位匹配器件，在产生宽带可调谐相干光源和频率变换方面展现出更加广阔的应用前景.

参 考 文 献

[1] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag, 1991

[2] 雷仕湛. 激光技术手册. 北京：科学出版社，1992

[3] Bahaa E, Salea A, Fundamentals of Photonics. John Wiley and Sons Inc. Malvin Care TEICH, 1991

[4] AttWood D T, Pierce E L, Coleman L W. Opt. Commun. 1975(15): 10

[5] Yu. A. Matveets, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1978(8): 386

[6] Machewirth V P, Webb R, Anafi D. Laser Focus. 1976, 12(5): 104

[7] Kogan R M, Pixtop R M, et al. Opt. Eng. 1978(17): 120

[8] Dmitriev V G, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1973(3): 126

[9] Van Stryland E W, et al. IEEE. J. 1984(QE-20): 434

[10] Andreev R B, Volosov V D, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1975(5):242
[11] Belt R F, Gashurov G, Liu Y S. Laser Focus. 1985, 21(10):110
[12] Driscoil T A, Hoffman H J, et al. J. Opt. Soc. Am. 1986(B3):683
[13] Adhav R S, Adhav S R, Pelaprat J M. Laser Focus. 1987, 23(9):88
[14] Chen C, Fan Y X, et al. Opt. Society of America, Washington D. C. 1986 (Th. Q4):322
[15] Zyss J, Chemla D S, Nicoud J F. J. Chem. Phys. 1981(74):4800
[16] Josse D, Hierle R, Ledoux I. Zyss J. Appl. Phys. Lett. 1988(53):2251
[17] Ouder J L, Hierle R. J. Appl. Phys. 1977(48):2699
[18] Davydov B L, et al. Radio Eng. Electron. Phys. 1974, 19(6):130
[19] Kato K. IEEE. J. 1980(QE-16):1288
[20] Levine B I, et al. J. Appl. Phys. 1979(50):2523
[21] Fimerl D, Velsko S, et al. IEEE. J. 1989(QE-25):179
[22] Deserno V, Nath G. Phys. Lett. 1969(30A):483
[23] Dmitriev V G, Kushnir V R, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1972(2):188
[24] Gensic J F, Levinstein H J, et al. Appl. Phys. Lett. 1968(12):306
[25] Liu Y S, Dentz D, Belt R. Opt. Lett. 1984(9):76
[26] Fukuda T, Uematsu Y. Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 1977, 41(3):73
[27] Kato K, Opt. Commun. 1975(13):93
[28] Kato K, Appl. Phys. Lett. 1974(25):342
[29] Bogdanov S F, Konvisar P G, et al.. Sov. J. Quant. Electron. 1985(15):1409
[30] Kato K, Opt. Quant. Electron. 1976(8):261
[31] Kato K, IEEE. J. 1983, (QE-19):893
[32] Qiu P, Penzkoter A. Appl. Phys. 1988(B45):225
[33] Abakumov G A, et al. Sov. J. Quant. Electron. 1977(7):656
[34] Reintjes J J, Eckardt R C. Appl. Phys. Lett. 1977(30):91
[35] Liu Y S, Jones W B, Chernoch J P. Appl. Phys. Lett. 1976(29):32
[36] Arutunyan A G, Atanesyan V G, et al. Sov. Tech. Phys. Lett. 1980(6):120
[37] Lago A, Wallenstein R, Chen C, et al. Opt. Lett. 1988(13):221
[38] Massey G A, Jones M D, et al. IEEE. J. 1978, (QE-14):527
[39] Massey G A. Appl. Phys. Lett. 1974(24):371
[40] Kato K. IEEE. J. 1980(QE-16):81
[41] Kato K. IEEE. J. 1986(QE-22):1013
[42] Chen C, Wu B, Jiang A, You G. Sci. Sin. 1985(B28):235
[43] Arutyunyan A G, Gurzadyan G G, et al. Sov. J. Quant. Electron. 1989(19):1602
[44] Garayanz N P, et al. Sov. J. Contemp. Phys. Armen. Acad. Sci. 1988(23):N2

[45] Moore C A, Goldberg L S. Opt. Commun. 1976(16): 21
[46] Blit S, Weaver E G, et al. Opt. Lett. 1977(1): 58
[47] Massey G A, Johnson J C. IEEE. J. 1976(QE-12): 721
[48] Stickel R F, Jr Dunning F B. Appl. Opt. 1978(17): 1313
[49] Angelov D A, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Sov. J. Quant. Electron. 1979(9): 1334
[50] Dudina N S, Kopylov S M, et al. Sov, J. Quant. Electron. 1979(9): 1468
[51] Lyutskanov V L, Savov S D, et al. Opt. Commun. 1981(37): 149
[52] Tanaka Y, Kuroda H, Shionoya S, Opt. Commun. 1982(41): 434
[53] Takagi Y, Sumitani M, et al. Appl. Phys. Lett. 1983(42): 489
[54] Takagi Y, Sumitani M, Nakashima N, et al. IEEE. J. 1985(QE-21): 193
[55] Kopylov S M, Mikhailov L K, et al. Sov. J. Quant. Electron. 1983(13): 375
[56] Couillaud B, Bloomfield L A, Hansh T W. Opt. Lett. 1983(8): 259
[57] Couillaud B, Hansh T W, Mac Lean S G, Opt. Commun. 1984(50): 127
[58] Kato K. IEEE. J. 1977(QE-13): 544
[59] Dunning F B, Jr Stickel R E Appl. Opt. 1976(15): 3131
[60] Stickel R E, Dunning F B. Appl. Opt. 1977(16): 2356
[61] Petrosyan K B, Pokhsraryan K M. Sov. J. Contemp. Phys. Armen. Acad. Sci. 1985, 20(1): 43
[62] Stickel R E, Dunning F B. Appl. Opt. 1978(17): 981
[63] Petrosyan K B, Pogosyan A L, et al. Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 1983, 47(8): 155
[64] Baumert J C, Günter P. in CLEO 86, San Francisco 1986 (Optical Society of America Washington D. C. 1986(Q3): 86
[65] Lokai P, Burghardt B, et al. Appl. Phys. 1988(B45): 245
[66] Glab W L, Hessler J P, Appl. Opt. 1987(26): 3181
[67] Muckenheim W, Lokai P, et al. Appl. Phys. 1988(B45): 259
[68] Gurski T R. Appl. Phys. Lett. 1973(23): 273
[69] Gurski T R, Epps H W, Maran S P. Nature, 1974(249): 638
[70] Malz D, Bergmann J, Heise J. Exp. Tech. Phys. 1975(23): 495
[71] Malz D, Bergmann J, Heise J. Exp. Tech. Phys. 1975(23): 379
[72] See Y C, Faik J. Appl. Phys. Lett. 1980(36): 503
[73] Campillo A J, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1971(19): 36
[74] Midwinter J F, Warner J. J. Appl. Phys. 1967(38): 519
[75] Arutunyan E A, Mkrtchyan V S. Sov. J. Quantum Electron. 1975(5): 450
[76] Midwinter J E. Appl. Phys. Lett. 1968(12): 68

[77] Miller R C,Nordland W A. IEEE. J. 1967(QE-3):642
[78] Baird K M,Smith D S,Berger W E. Opt. Commun. 1973(7):107
[79] Baumert J C,Günter P. Appl. Phys. Lett. 1988(50):554
[80] Warner J. Appl. Phys. Lett. 1968(12):222
[81] Tseng D Y. Appl. Phys. Lett. 1972(21):282
[82] Ito N. Opt. Lett. 1983(7):63
[83] Gandrud W B,Boyd G D. Opt. Commun. 1970(1):187
[84] Voronin E S,Solomatin V S. et al. Sov. J. Quant. Electron. 1975(5):597
[85] Andreev S A,Matreer I N,et al. Sov. J. Quant. Electron. 1977(7):366
[86] Andreev S A,Andreeva N P,et al. Sov. J. Quant. Electron. 1981(11):821
[87] Boyd G D,Gandrud W B,Buechler E. Appl. Phys. Lett. 1971(18):446
[88] Abdullaev G B,Allakhverdiev K R,et al. Sov. J. Quant. Electron. 1975(5):665
[89] Herbst R L,Byer R L. Appl. Phys. Lett. 1971(19):527
[90] Boyd G D,Bridges T J,et al. IEEE. J. 1968(QE-4):515
[91] Massey G A,Johnson J C. Appl. Opt. 1978(17):3702
[92] Weliegchausen B,Friede D,et al. Appl. Phys. 1976(11):363
[93] Atabaev Sh,Polivanov Yu N,et al. Sov. J. Quant. Electron. 1982(12):212
[94] Kato K. IEEE. J. 1985(QE-21):119
[95] Pine A S,J. Opt. Soc. Am. 1974(64):1683
[96] Kato K. IEEE. J. 1980(QE-16):1017
[97] Kurokawa K,Nakazawa M. Appl. Phys. Lett. 1989(55):7
[98] Hocker L O,Jr Dewey C F Appl. Phys. 1976(11):137
[99] Seymour R J,Zernike F. Appl. Phys. Lett. 1976(29):705
[100] Byer R L,Choy M M,et al. Appl. Phys. Lett. 1974(24):65
[101] Kildal H,Mikkelsen J C. Opt. Commun. 1974(10):306
[102] Abdullaev G B,Kulevsky L A,et al. Sov. J. Quant. Electron. 1976(6):88
[103] Andreau D,Opt. Commun. 1977(23):37
[104] Bridges T J,Nguyen V T,et al.. Appl. Phys. Lett. 1975(27):600
[105] Faries D W,Gehring K A,et al.. Phys. Rev. 1969(180):363
[106] Zernike F,Jr Berman P R. Phys. Rev. Lett. 1965(15):999
[107] Yajima T,Takeuchi N. Jpn. J. Appl. Phys. 1971(10):907
[108] Matsumoto N,Yajima T. Jpn. J. Appl. Phys. 1973(12):90
[109] Avetisyan Yu O,Makaryan A O,et al. Sov. Tech. Phys. Lett. 1979(5):93
[110] Ryabov S G,Torophin G N,Usaltsev I F. Instruments of Quantum Electronics, Radio Svyaz,Moscow,1985
[111] Kryukov P G,Matveets Yu A,et al. Sov. J. Quantum Electron. 1978(8):1319

[112] Massey G A, Johnson J C. IEEE. J. 1979(QE-15): 201
[113] Wondrazek F, Seilmeter A, Kaiser W. Appl. Phys. 1983(B32): 39
[114] Massey G A, Elliott R A. IEEE. J. 1974(QE-10): 899
[115] Dzhotyan G P, Dyakov Yu E, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1977(7): 685
[116] Laubereau A, Greiter L, Kaiser W. Appl. Phys. Lett. 1974(25): 87
[117] Ivanova Z L, Kabalka V, et al. Sov. J. Quantum Electron. 1977(7): 1414
[118] Cheng L K, Bosenberg W R, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1988(53): 175
[119] Vanherzeele H, Bierlein J D, Zumsteg F C. Appl. Opt. 1988(27): 3314
[120] Barvshev S A, Pryalkin V L, et al. Sov. Tech. Phys. Lett. 1980(6): 415
[121] Donaldson W R, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1984(44): 25
[122] Rosker M J, Cheng K, Tang C L. IEEE. J. 1985(QE-21): 1600
[123] Elsacsser T, Opt. Commun., 1983(44): 293
[124] Bareika B, Dikchyus G, et al. in Proc. of and Inti Symp. on Ultrafast Phenomena in Spectroscopy, 1, ed. by B. Wilhelmi, 1980
[125] Elsacsser T, Seilmeier A, et al. Appl. Phys. Lett.. 1984(44): 383
[126] Fekardt R C, Fan Y Xi, et al. Appl. Phys. Lett. 1986(49): 608
[127] Vodopyanov K L, Voevodin V G, et al. Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 1985, 49(3): 146
[128] Herbst R L, Byer R L. Appl. Phys. Lett. 1978(21): 189
[129] Davydov A A, Kulevsky L A, et al. JETP. Lett. 1972(15): 513
[130] Weiss J A, Goldberg L S. Appl. Phys. Lett. 1974(24): 389
[131] Kryukov P G, Matveets Yu A, et al. Sov. J. Quant. Electron. 1978(8): 398
[132] Bosenberg W R, Cheng L K, Tang C L. Appl. Phys. Lett. 1989(54): 13
[133] Sukowski U. Appl. Phys. 1990(B50): 541～545
[134] Deng Daogun, et al. Chinese Phys. Lett. 1990, 7(3): 11
[135] 干福熹主编. 信息材料 第 11 章 陈创天 非线性光学晶体材料. 天津：天津大学出版社，2000
[136] Fujian CASTECH Crystals, Inc. 中国晶体. 2001/2002
[137] 山大鲁能信息科技有限公司——中晶光电子公司. 世界级人工晶体，2001/2002
[138] 姚建铨著. 非线性光学频率变换及激光调谐技术. 北京：科学出版社，1995
[139] Vodopyanov K L, Ganikhanov F, Maffetone J P, et al. Optics Letters. 2002, 25(11): 841～843
[140] 肖定全、王民. 晶体物理学. 成都：四川大学出版社，1989
[141] 蒋民华. 晶体物理. 济南：山东科学技术出版社，1980
[142] 李家泽、朱宝亮、魏光辉. 晶体光学. 北京：北京理工大学出版社，1989
[143] 陈纲、廖理几. 晶体物理学基础. 北京：科学出版社，1992
[144] 沈德忠. 人工晶体学报. 2001, 30(1): 28
[145] 胡晓琳、陈建中、庄乃峰等. 人工晶体学报. 2001, 30(4): 358

[146] Feinberg J. Opt. Lett. 1982(7):486
[147] Gower M C, Phys. Bulletin. 1987(38):220
[148] Ryt D, Klein M B, et al.. Appl. Phys. Lett. 1988, 52(21):1759
[149] 张治国、王大地、于群力等. 光学学报. 1989, 9(7):598
[150] 李铭华、王家昌、刘劲松等. 人工晶体学报. 1995, 24(1):37
[151] 闵乃本主编. 探索新晶体——5 光折变研究进展. 长沙:湖南科学技术出版社, 1998
[152] 孔勇发、许京军、李冠告等. 人工晶体学报. 2002, 31(3):310
[153] Yong Zhu, Changxi Yang, Mengjun Hui et al. Appl. Phys. Lett. 1994, 64(18): 2341~2343
[154] Yong Zhu, Daofan Zhang, Xiaojuan Niu, Xing Wu Optics Communications. 1997 (134):205~210
[155] 姚建铨. 人工晶体学报. 2002, 31(3):201
[156] Mger L E, Eckardt R C, Fejer M M, et al. J. Opt. Soc. Am. B. 1995, 12(11): 2102~2166